



PORÖSES Ti-45Nb ALS TRÄGER Sr-MODIFIZIERTER HYDROXYLAPATIT-SCHICHTEN

Dipl.-Ing. Romy Schmidt

Geboren am: 27. Mai 1990 in Freiberg

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR (DR.-ING.)

Erstgutachter

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Jürgen Eckert

Zweitgutachter

Prof. Dr. rer. nat. Michael Gelinsky

Drittgutachter

Prof. Dr. rer. nat. Ludwig Schultz

Eingereicht am: 6. April 2018

Verteidigt am: 29. Juni 2018

„Ich sag’ nur ein Wort: Vielen Dank.“
Horst Hrubesch

INHALTSVERZEICHNIS

Symbole und Abkürzungen	iii
1 Motivation	1
2 Grundlagen	4
2.1 Anforderungen an lasstragende metallische Implantatmaterialien	4
2.2 Titan und Titanlegierungen als Biomaterialien	5
2.2.1 Beta-Titanlegierungen	6
2.2.2 Das metastabile System Titan-Niob	8
2.3 Poröse titanbasierte Materialien	10
2.3.1 Herstellung poröser Metalle durch Kompaktierung mit Platzhalterphase .	12
2.3.2 Mittels Platzhalterverfahren hergestellte Beta-Titanlegierungen	13
2.3.3 Mechanische Charakterisierung von porösen Metallen	17
2.4 Oberflächenmodifikation als Bioaktivierung für titanbasierte Materialien	21
2.4.1 Hydroxylapatitbeschichtungen auf Titan und beta-Titanlegierungen	22
2.4.2 Elektrochemische Abscheidung von Hydroxylapatit	23
2.4.3 Substitution durch Strontium bei der elektrochemischen Abscheidung von Hydroxylapatit	26
3 Materialien und Methoden	30
3.1 Pulvermetallurgische Herstellung kompakter und poröser Proben	30
3.1.1 Mahlen des Pulvers	30
3.1.2 Pulverkompaktierung durch Heißpressen	32
3.2 Chemische Analyse	34
3.3 Metallographische Präparation	34
3.4 Struktur- und Gefügecharakterisierung	34
3.4.1 Röntgenanalytik	34
3.4.2 Partikelgrößenanalyse der Legierungspulver	35
3.4.3 Elektronenmikroskopie	35
3.4.4 Röntgen-Computertomographie (X-CT)	36
3.4.5 Dichtebestimmung	37
3.5 Mechanische Charakterisierung	39
3.5.1 Druckversuch	39
3.5.2 E-Modulbestimmung mittels Ultraschall	39
3.6 Elektrochemische Abscheidung von Strontium-modifiziertem Hydroxylapatit . . .	40
3.6.1 Elektrochemische Polarisationsstudien	40
3.6.2 Elektrochemische Abscheidung	41
3.6.3 Charakterisierung der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten	42

4	Pulvermetallurgische Kompaktierung ohne und mit Platzhalterphase	46
4.1	Charakterisierung der Legierungspulver	46
4.2	Kompaktierung ohne Platzhalterphase	50
4.2.1	Mechanische Eigenschaften von heißgepressten Proben ohne Platzhalterphase	54
4.3	Kompaktierung mit Platzhalterphase	57
4.3.1	Mikrostrukturelle Charakterisierung	57
4.3.2	Mechanische Charakterisierung der makroporösen Proben	62
5	Elektrodeposition von strontium-modifiziertem Hydroxylapatit (Sr-HAP) als bioaktive Oberflächenbeschichtung	70
5.1	Versuche mit massiven Ti-45Nb Substraten	70
5.1.1	Reaktionsabläufe in Ab- und Anwesenheit von Strontiumionen	70
5.1.2	Potentiostatische Abscheidung und Schichtcharakterisierung	72
5.1.3	Galvanostatisch gepulste Abscheidung und Schichtcharakterisierung	78
5.1.4	Metallionenfreisetzung aus den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten	83
5.2	Elektrochemische Abscheidung auf makroporösen Proben	87
5.3	Auswirkung der elektrochemisch abgeschiedenen Sr-HAP-Schichten auf das in vitro Verhalten von humanen mesenchymalen Stammzellen	89
6	Zusammenfassung und Ausblick	92
6.1	Zusammenfassung	92
6.2	Ausblick	95
Anhang		96
A.1	Partikelgrößenverteilungen	96
A.2	Mechanische Eigenschaften makroporöser Proben aus dem Druckversuch	97
A.3	EDX-Elementverteilungskarte einer heißgepressten Probe aus Pulver der Fraktion 250	98
A.4	Grauwertistogramme der XCT-Schnittbilder	99
Literatur		100
Abbildungsverzeichnis		111
Tabellenverzeichnis		114
Danksagung		115
Publikationsliste		116
Selbstständigkeitserklärung		118

SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
ALP	alkalische Phosphatase
BG	Bestimmungsgrenze
BSE	Backscattered electrons - Rückstreuelektronen
BTP	ball-to-powder ratio - Kugel zu Pulver -Verhältnis
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CaP	Calciumphosphat
cp	commercially pure - kommerziell rein
CT	Computertomographie
d. h.	das heißt
DAPI	4',6-Diamidin-2-phenylindol Dihydrochlorid
DMEM	Dulbecco's modified Eagles Medium - Zellkulturmedium
e ⁻	Elektron
EBSD	electron backscattered diffraction - Rückstreuelektronenbeugung
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIGA	electrode induction-melting gas atomization - Verdüsung mittels induktivem Schmelzen einer Elektrode
E-Modul	Elastizitätsmodul
FCS	fetales Kälberserum
FIB	focussed ion beam - fokussierter Ionenstrahl
GDOES	glow discharge optical emission spectroscopy - Glimmentladungsspektroskopie
GK	Gitterkonstante
HAP	Hydroxylapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
HDH	hydriert-dehydriert
hMSC	humane mesenchymale Stammzelle
HP	heißgepresst
ICP-OES	inductively-coupled plasma emissionspectroscopy- optische Emissionspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICSD	inorganic crystal structure database - Datenbank der anorganischen Kristallstrukturen
KP	kaltgepresst
LDH	Lactatdehydrogenase
Me	Metall
Me ^{z+}	Metallion
MHM	Mahlhilfsmittel

Abkürzung	Bedeutung
ML	mechanisch legiert
OCP	Orthocalciumphosphat $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
OS+	osteogen stimuliert
PBS	phosphatgepufferte Salzlösung (0,7 % NaCl)
PMT	photomultiplier tube - Photovervielfacher-Röhre
pNp	para-Nitrophenol
pNpp	para-Nitrophenylphosphat
PTFE	Polytetrafluorethylen
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
SBF	simulated body fluid - simulierte Körperflüssigkeit
SCE	saturated Calomel electrode - gesättigte Kalomel Elektrode
SDD	Siliciumdrift-detektor
SE	Sekundärelektronen
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
ST	soution treated - lösungsgeglüht
STA	solution areated + aged - lösungsgeglüht und ausgelagert
Tab.	Tabelle
TBS	TRIS gepufferte Salzlösung (0,9 % NaCl)
TEM	Tranmissionselektronenmikroskopie
TRIS	Trishydroxylmethylaminomethan
US	Ultraschall
v ₁	Einlassventil am Pyknometer
v ₂	Ventil vor der Probenkammer im Pyknometer
v ₃	Auslassventil am Pyknometer
vgl.	vergleiche
vs.	versus - gegen
WB	Wärmebehandlung
w. E.	willkürliche Einheit
X-CT	Röntgencomputertomographie
XRD	X-Ray diffraction - Röntgenbeugung
z. B.	zum Beispiel
α/β -TCP	α/β -Tricalciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
α -MEM	α -minimum essential medium - Zellkulturmedium

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	%	Bruchdehnung
a_{NaCl}	1	Anteil NaCl
$A_{\text{plt-E}}$	%	Stauchung bei R_{130} (Plateauende)
a_{Pulver}	1	Anteil Pulver
c	m/s	Geschwindigkeit der Schallwelle
$c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$	mol/L	Konzentration von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
$c((\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4))$	mol/L	Konzentration von $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$
$c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$	mol/L	Konzentration von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
c_l	m/s	Geschwindigkeit der Ultraschall-Longitudinalwelle
C_n	1	Materialkonstante
c_t	m/s	Geschwindigkeit der Ultraschall-Transversalwelle
d	cm	Probendicke
d_{10}	μm	Äquivalentdurchmesser bei Quantil Q10
d_{50}	μm	Äquivalentdurchmesser bei Quantil Q50
d_{90}	μm	Äquivalentdurchmesser bei Quantil Q90
e	%	Dehnung
E	GPa	Elastizitätsmodul
E^*	GPa	Elastizitätsmodul eines porösen Werkstoffes
$E_{\text{Ag/AgCl}}$	V	Potential der Silber/Silberchlorid Referenzelektrode
e_d	%	Stauchung
E_M	kW h/g	Mahlenergie
E_R	V	Ruhepotential
E_s	GPa	Elastizitätsmodul des Massivkörpers
$E_{\alpha'}$	GPa	Elastizitätsmodul der α' -Phase
$E_{\alpha''}$	GPa	Elastizitätsmodul der α'' -Phase
E_{β}	GPa	Elastizitätsmodul der β -Phase
E_{ω}	GPa	Elastizitätsmodul der ω -Phase
f	Hz	Frequenz
f_b	Hz	Kollisionsfrequenz einer Mahlkugel
h	cm	Probenhöhe
$h \cdot \nu$	J	Photonenenergie
I	W/m^2	Intensität der transmittierten Strahlung
I_0	W/m^2	Intensität der einfallenden Strahlung
I_f	cm^4	Flächenträgheitsmoment bezogen auf den Flächenschwerpunkt
I_{Kreis}	cm^4	Flächenträgheitsmoment einer Kreisfläche
j_b	mA/cm^2	Stromdichte in der Pulspause
j_d	mA/cm^2	Abscheidestromdichte
K	1	Faktor zur Berechnung von f_b
K_a	1	Faktor zur Berechnung von ΔE_b
K_b	1	Faktor zur Berechnung von v_b
m	MPa	Struktursteifigkeit; Steigung der quasi-elastischen Gerade
m_A	g	Masse der Probe an Luft
m_b	g	Masse einer Mahlkugel
M_f	$^{\circ}\text{C}$	Martensitfinishtemperatur
m_L	g	Masse der Probe in der Hilfsflüssigkeit
m_{NaCl}	g	Masse Natriumchlorid
m_p	g	Masse des Pulvers
M_s	$^{\circ}\text{C}$	Martensitstarttemperatur
n	1	Probenanzahl

Symbol	Einheit	Bedeutung
N_b	1	Anzahl der Mahlkugeln
n_1	1	Fit-Parameter
n_2	1	Fit-Parameter
P	W	Leistung, die von der Mühle auf das Mahlgut übertragen wird
p	1	Konfidenzintervall
p_a	bar	Druck in der Messkammer des Pyknometers
P_{gesamt}	%	Gesamtporosität
$P_{\text{geschlossen}}$	%	Anteil der geschlossenen Porosität
P_{ggw}	bar	Gleichgewichtsdruck nach Öffnen des Ventils v_2
P_{offen}	%	Anteil der offenen Porosität
r	cm	Radius
R_{20}	MPa	0,2facher Wert von R_{pl}
R_{70}	MPa	0,7facher Wert von R_{pl}
R_{max}	MPa	Spannungswert bei 40 % Stauchung (Kurve ohne Plateau)
R_{min}	MPa	Spannungswert bei 20 % Stauchung (Kurve ohne Plateau)
R_p	m	Radius des Sonnenrades
R_{pl}	MPa	Plateauspannung
RT	°C	Raumtemperatur (20 °C)
R_z	µm	gemittelte Rautiefe
t	s	Zeit
t_l	s	Laufzeit der Ultraschall-Longitudinalwelle
T_m	°C	Schmelzpunkt
t_{off}	s	Dauer der Pulspause
t_{on}	s	Pulsdauer
$T_{\beta/\alpha}$	°C	β -Transustemperatur
v_b	m/s	Aufprallgeschwindigkeit einer Mahlkugel
V_{geo}	cm ³	geometrisches Volumen
V_M	cm ³	Messkammervolumen
V_{Pr}	cm ³	Volumen mit geschlossener Porosität
V_R	cm ³	Referenzkammervolumen
x_m	Ma.-%	Konzentration eines β -stabilisierenden Elements ab dem die Legierung metastabil ist
x_n	Ma.-%	Elementgehalt an Niob in einer Ti-Nb Legierung
x_s	Ma.-%	Konzentration eines β -stabilisierenden Elements ab dem die Legierung stabil ist
z	1	Anzahl der Ladungen
ΔE_b	N m	Energiebetrag beim Aufprall einer Mahlkugel
griech. Symbole		
λ	nm	Wellenlänge
μ	cm ⁻¹	linearer Schwächungskoeffizient
μ/ρ	cm ² /g	Massenschwächungskoeffizient
ν	s ⁻¹	Frequenz der Strahlung
ρ^*	g/cm ³	geometrische Dichte
ρ_0	g/cm ³	Dichte der Hilfsflüssigkeit
ρ_{Probe}	g/cm ³	Dichte der Probe mit geschlossener Porosität
ρ_{rein}	g/cm ³	Reindichte des Materials
ρ_s	g/cm ³	Dichte des Massivkörpers
σ^*	MPa	Festigkeit des porösen Werkstoffes

Symbol	Einheit	Bedeutung
σ_e	MPa	Stauchgrenze
σ_n	MPa	Spannung bei einer Stauchung von n %
σ_s	MPa	Festigkeit des Massivkörpers
ϕ_b	1	Füllgrad
ω_p	s ⁻¹	Winkelgeschwindigkeit des Sonnenrades
ω_v	s ⁻¹	Winkelgeschwindigkeit des Mahlbechers

1 MOTIVATION

Osteoporose ist eine systemische Skelettkrankheit, die durch eine niedrige Knochendichte und eine gestörte Mikroarchitektur des Knochengewebes charakterisiert ist [1]. In den gestörten Knochenstrukturen ist das Gleichgewicht zwischen Osteoblasten und Osteoklasten, das heißt knochenaufbauenden und knochenabbauenden Zellen, gestört. Daraus resultieren eine verminderte mechanische Knochenstabilität, somit ein erhöhtes Frakturrisiko und deshalb eine hohe Anzahl an osteoporotischen Knochenbrüchen. Nach einer Studie aus dem Jahr 2013 entwickelten 855 000 Personen (Alter 50+) in Deutschland pro Jahr eine Osteoporose (Stand 2009). 52 % der Betroffenen zeigten (multiple) Knochenbrüche [2]. Das Risiko an Osteoporose zu erkranken erhöht sich mit voranschreitendem Alter deutlich. Damit sind Osteoporose und osteoporotische Knochenbrüche ein ernstzunehmendes Problem als Folge des demographischen Wandels in Deutschland.

Gesundes Knochengewebe weist eine sehr gute Regenerationsfähigkeit auf, was es ermöglicht, Verletzungen in der Regel vollständig auszuheilen [3]. Werden die Defekte innerhalb der Struktur jedoch zu groß und ist die Heilung bzw. Regeneration krankheitsbedingt gestört, wird auf Knochenersatzmaterialien zurückgegriffen, die meist durch lasttragende Implantate (Osteosynthesematerial) unterstützt werden. Diese Osteosynthesematerialien sind im klinischen Einsatz z. B. in Form von metallischen Platten oder Schrauben zu finden, die im temporären oder permanenten Einsatz die Knochenheilung unterstützen sollen. Sie stabilisieren den Defekt mechanisch und sollen das Gewebewachstum stimulieren. Knochenersatzmaterialien sind direkt im Knochendefekt einzusetzende Biomaterialien. Im klinischen Einsatz sind dies zumeist nicht-lasttragende bioaktive Materialien, wie Knochenzemente oder Hydrogele. Diese sind bioresorbierbar, d. h. es erfolgt keine Explantation. Besonders in lasttragenden Bereichen reicht die Festigkeit dieser genannten Materialklassen nicht aus, vor allem vor dem Hintergrund des systemisch erkrankten Knochens. Poröse metallische Implantate besitzen in vielen Fällen eine höhere mechanische Festigkeit und können auch Zug- und Biegespannungen aufnehmen. Ein keramisches Material z. B. toleriert dies aufgrund fehlender Bruchzähigkeit nur in geringem Maße. Metallische poröse Knochenersatzmaterialien sind in den meisten Fällen nicht degradabel und lassen die höchste Langzeitstabilität unter den im menschlichen Organismus auftretenden dynamischen Belastungen erwarten. Es sind auch Arbeiten zu degradablen metallischen Werkstoffen bekannt. Diese zielen jedoch meist nicht auf die Anwendung im lasttragenden Bereich ab.

Ein Material, was als Knochenersatzmaterial bei Frakturheilung in den Defekt eingesetzt werden soll, muss u. a. biokompatibel zum umliegenden Gewebe sein. Das bedeutet, es darf z. B. keine kanzerogenen oder allergischen Reaktionen hervorrufen oder zelltoxischen Substanzen freisetzen. Neben diesem biologischen Aspekt spielen auch die mechanischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle. Die Festigkeit muss hoch genug sein, um die Kräfte im Defekt aufzunehmen. Der E-Modul muss ähnlich dem des umliegenden Gewebes sein (0,002 - 40 GPa [4]),

damit die Frakturheilung optimal stimuliert wird. Dies trifft ebenso für die Osteosynthesematerialien zu. Ist der E-Modul des Knochenersatzmaterials oder Implantats deutlich höher als der des krankhaft veränderten Knochens, wird im Implantat-Knochen-System ein größerer Teil der einwirkenden Last über das Implantat abgeleitet. Der umliegende Knochen wird nur ungenügend belastet und bildet sich aufgrund der fehlenden mechanischen Stimulation zurück – das „stress shielding“-Phänomen [5, 6].

Auf dem Gebiet der nicht-degradablen, metallischen Implantatwerkstoffe werden seit langem Titan-basierte Legierungen bevorzugt [7]. Diese Materialien können nach geeigneter Oberflächenmodifizierung eine feste Verbindung mit umliegendem Knochengewebe eingehen und verfügen aufgrund ihrer sehr stabilen, passivierenden Oxidschicht über eine exzellente Korrosionsbeständigkeit in biologischen Systemen [8]. Trotzdem wird die korrosiv bedingte Metallionenfreisetzung aus Ti-6Al-4V-Implantaten, vor allem von Aluminium und Vanadium, derzeit als problematisch für die Biokompatibilität angesehen. Aluminium steht im Verdacht Alzheimer hervorzurufen [9, 10]. Vanadium wirkt zelltoxisch [11]. Zudem bieten Titan-basierte Werkstoffe vielfältige Möglichkeiten für topographische und chemische Oberflächenmodifizierungen [12]. Die meisten verwendeten Titanlegierungen wie z. B. Ti-6Al-4V, besitzen einen weitaus höheren E-Modul als das krankhaft veränderte Knochengewebe. Sogenannte β -Titanlegierungen der zweiten Generation, wie z. B. aus dem Titan-Niob System, gewinnen immer mehr an Bedeutung. Ihre deutlich niedrigeren E-Module und die damit verringerte Steifigkeit daraus hergestellter Implantate, liegt näher an der von Knochen [13]. Ein weiterer Vorteil von β -Titanlegierungen ist die Zusammensetzung aus nicht toxischen Elementen, wie z. B. Niob, Zirkonium oder Tantal. Diese Refraktärmetalle sind aufgrund ihrer Passivierungseigenschaften sehr korrosionsbeständig und weisen äußerst geringe Metallionenfreisetzungsraten auf, was wiederum die Biokompatibilität positiv beeinflusst.

Um diese Metalle nun als Knochenersatzmaterial nutzbar zu machen, muss der E-Modul weiter verringert werden. Eine Möglichkeit besteht in der Einbringung von Poren. Eine solche poröse Struktur könnte in einen großen osteoporotisch bedingten Knochendefekt eingebracht werden und ein stabiles Gerüst bilden, das den Defekt mechanisch stabilisiert und dem umliegenden Knochengewebe die Möglichkeit zum Einwachsen bietet. Eine solche poröse Struktur sollte, um als Knochenersatzmaterial verwendbar zu sein, Porositätswerte zwischen 20-50 % und Porengrößen von 200-500 μm aufweisen um das Eindringen von Knochenzellen und die Ausbildung von Blutgefäßen gewährleisten zu können [14, 15]. Die Erzeugung offener poriger Formkörperstrukturen über bisher vorwiegend angewandte schmelzmetallurgische Prozessierungsrouten ist z. B. über Feinguss möglich. Die Herstellung der dazu notwendigen Modelle ist jedoch recht aufwendig und teuer. Pulvermetallurgische Verfahren sind dahingehend besser geeignet um titanbasierte Materialien mit definiertem Porenanteil, Porengröße und Porenverteilung herzustellen.

Dem Oberflächenzustand eines Implantates kommt ebenso eine große Bedeutung zu. Er ist entscheidend für die Osseointegration, dem Prozess der Bildung neuen Knochengewebes um das Implantat – das klinische Ziel der Implantologie. Die Implantatoberfläche muss entsprechend chemisch und topografisch modifiziert werden, um damit Einfluss auf das Gleichgewicht zwischen zellbiologischen Prozessen zum Knochenauf- und -abbau an der Grenzfläche zwischen Implantat und Knochengewebe zu nehmen. Im speziellen Fall von Osteoporose, wo dieses Gleichgewicht nachweislich gestört ist, spielt die Stimulation des Knochenaufbaus eine besondere Rolle. Für Strontiumspezies konnte eine das Knochenwachstum stimulierende Wirkung und die Inhibierung des Knochenabbaus in mehreren Studien gezeigt werden. Dies führte auch zum klinischen Einsatz des Strontiums in Form von Strontiumranelat [16–19]. Die Bioverfügbarkeit von oral verabreichtem Strontium beträgt jedoch nur ca. 20 % [20]. Eine lokale Sr-Freisetzung aus der Implantatoberfläche um die lokale Dosis zu erhöhen, ist daher erstrebenswert. Zudem könnten die Nebenwirkungen einer systemischen Gabe von Strontiumranelat ver-

mieden werden. Der Einbau von Sr-Ionen in eine Hydroxylapatit-Schicht auf einem metallischen Implantat scheint dabei aussichtsreich. Hydroxylapatit (HAP) ist eine Calcium-Phosphat-Phase und gilt in seiner synthetischen Form wegen seiner Ähnlichkeit zur mineralischen Phase in natürlichen Hartgeweben als bioaktive Keramik, die die Anbindung des Implantats an das umliegende Knochengewebe verbessern soll. Gängige Praxis ist dabei bisher das Plasmaspritzen von durch chemische Synthese in verschiedenen Morphologien hergestellten HAP-Materialien. Die so hergestellten HAP-Schichten besitzen jedoch nur eine eingeschränkte Haftfestigkeit. Die Beschichtung von komplexen Geometrien und sehr kleinen Teilen ist schwierig, da u. a. die Schichtdicken bis zu 100 µm betragen [21]. Die elektrochemische Abscheidung von Sr-modifiziertem Hydroxylapatit bietet die Möglichkeit Schichtdicke und Zusammensetzung zu steuern und zudem komplex geformte Implantatgeometrien zu beschichten. Aus denen können dann, implantiert im systemisch erkrankten Knochen, Sr-Spezies herausgelöst werden und zur lokalen Osteoporosetherapie beitragen [22].

Als Substrat für solche bioaktiven Schichten steht die metastabile β -Legierung Ti-45Nb im Mittelpunkt dieser Arbeit. Diese weist im lösungsgeglühten Zustand E-Modul-Werte von 63 GPa auf [23]. Legierungen dieses Typs zeigen im Vergleich zu klinisch eingesetztem Ti-6Al-4V und Titan verbesserte Biokompatibilität [24, 25]. Ziel ist es, in einem pulvermetallurgischen Ansatz gasverdüstete Ti-45Nb-Pulver mittels Heißpressen zunächst zu kompakten Formkörpern zu verpressen und über geeignete Gefügeeinstellung und bestmöglicher Partikelverzahnung maximale Druckfestigkeiten bei gleichzeitig niedrigem E-Modul zu erhalten. In einem nächsten Schritt sollen mittels Heißpressen mit Platzhalterphase definierte Porenanteile in die Formkörper eingebracht und der Einfluss dieser auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Die porösen Strukturen sollen als Knochenersatzmaterial in einem osteoporotischen Knochendefekt dienen. In einem solchen Defekt stellen Druckkräfte den dominierenden Belastungsfall dar. Die mechanische Charakterisierung der im Rahmen der Arbeit erzeugten porösen Formkörper soll daher im Druckversuch erfolgen. Ein weiteres Ziel ist die Erzeugung von Sr-haltigen Hydroxylapatitschichten mittels Elektrodeposition. Die erzeugten Schichten sollen strukturell, morphologisch und chemisch charakterisiert werden. Weiterhin wird die Sr-Freisetzung aus den Schichten und die zellbiologische Wirkung untersucht. Es werden dabei Konzepte zur Abscheidung auf planaren Legierungsoberflächen verfolgt. In einem nächsten Schritt soll dann die Übertragbarkeit der Schichtabscheidung auf poröse Strukturen im Rahmen einer Machbarkeitsstudie gezeigt werden.

2 GRUNDLAGEN

2.1 ANFORDERUNGEN AN LASTTRAGENDE METALLISCHE IMPLANTATMATERIALIEN

„Ein Implantat ist ein jenseits der Haut- oder Schleimhautbarriere des Körpers eingebrachter Werkstoff, Bauteil, ein Werkstoff- oder Bauteilsystem. Dies schließt die Verankerung auf oder die Belegung von äußeren und inneren Oberflächen des Körpers ein.“ [26] Die Anforderungen an ein Implantat sind vielfältig. In erster Linie wird aber die Biokompatibilität gefordert, d. h. die Verträglichkeit zwischen einem technischen und biologischen System. Für lasttragende metallische Implantate gilt ein spezielles Anforderungsprofil. Diese müssen über eine ausreichende mechanische Festigkeit, Steifigkeit und Verschleißbeständigkeit verfügen [27]. Wobei die Steifigkeit in der Literatur oft gleichgesetzt wird mit dem E-Modul des Werkstoffes. Die Steifigkeit im Sinne der technischen Mechanik ist eine Größe zur Beschreibung des Widerstands gegen elastische Verformung hervorgerufen durch eine Kraft oder ein Moment. Je nach Art der angreifenden Kraft (oder des Momentes) werden die Dehn-, Biege- und Torsionssteifigkeit unterschieden. Betrachtet man die Biegesteifigkeit S_b eines Implantats berechnet sich diese nach Gleichung 2.1.

$$S_b = E \cdot I_f \quad (2.1)$$

E ist dabei der E-Modul des Werkstoffes und I_f das Flächenträgheitsmoment bezogen auf den Flächenschwerpunkt, eine geometrische Größe die wesentlich von der Form des Querschnittes abhängt. Für eine Kreisfläche z. B. wird das Flächenträgheitsmoment nach Gleichung 2.2 berechnet.

$$I_{\text{Kreis}} = \frac{\pi}{4} \cdot R_{\text{Kreis}}^4 \quad (2.2)$$

Die Steifigkeit ist also in jedem Fall eine geometrieabhängige Größe, wohingegen der E-Modul eine Eigenschaft des Werkstoffes ist. Für eine standardisierte Implantatgeometrie ist demnach die Steifigkeit direkt proportional zum E-Modul.

Der E-Modul des verwendeten Implantatwerkstoffes sollte ähnlich dem des menschlichen Knochens sein. Dieser liegt abhängig vom Knochentyp und der Belastungsrichtung zwischen 0,002 und 40 GPa [28]. Wird ein Implantat aus einem Material mit vergleichsweise hohem E-Modul hergestellt, weist es eine recht hohe Steifigkeit auf. Nach Implantation schirmt deshalb das Implantat den Knochen vor mechanischer Belastung ab, was als sogenanntes „stress-shielding“ bezeichnet wird. Infolgedessen ist eine mechanische Stimulation des Knochengewebewachstums unterdrückt und kann die Resorption des umliegenden Knochengewebes und damit die

Lockerung des Implantates zur Folge haben [5]. Die E-Modul-Werte der meisten metallischen Werkstoffe, die als lasttragendes Implantatmaterial eingesetzt und in der Klinik genutzt werden, sind im Vergleich zu dem des Knochens zu hoch [13] (vgl. Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Mechanische Eigenschaften des Knochens und von im klinischen Einsatz befindlichen Implantatmaterialien nach Long et al. [27], Gibson et al. [4] und Niinomi et al. [29]; Ermüdungsfestigkeit (uniaxial) nach 10^7 Lastwechseln, *Rinderknochen

Material	E-Modul in GPa	statische Zugfestigkeit in MPa	Ermüdungsfestigkeit in MPa
kortikaler Knochen	10-40	90-140	27-35*
spongioser Knochen	0,002-2	0,2-50	
Co-Cr-Mo	200-230	600-1795	496-896
rostfreier Stahl 316L	200	465-950	310-448
cp-Titan	105	785	200-430
($\alpha+\beta$)-Ti-6Al-4V	110	960-970	620-725

Die Festigkeitswerte von Ti-6Al-4V sind aktuell Benchmark-Werte für die Zugfestigkeit von Implantatmaterialien. Der Anspruch an neue Massivimplantatmaterialien ist es (für die Zulassung und Zertifizierung) derartige Festigkeitswerte zu erreichen. Auch die Ermüdungsfestigkeit ist eine wichtige Eigenschaft von Implantatmaterialien. Die in Tabelle 2.1 gezeigten Werte unterliegen einer großen Spanne, da die Ermüdungseigenschaften erheblich vom Herstellungsprozess, Oberflächen- und Gefügezustand und der Beanspruchungsart abhängen. Cobalt-Chrom-Molybdän Legierungen zeigen dabei die höchsten Ermüdungsfestigkeiten, gefolgt von Ti-6Al-4V und 316L Stahl. Unter den Titanlegierungen, die als Implantatmaterialien eingesetzt werden, besitzt cp-Titan als α -Legierung die niedrigste Ermüdungsfestigkeit. Allgemein sind die Ermüdungsfestigkeiten der gezeigten Materialien aber höher als die des Knochens [29].

2.2 TITAN UND TITANLEGIERUNGEN ALS BIOMATERIALIEN

Die Materialien, die gegenwärtig in der Klinik für chirurgische Implantate eingesetzt werden, sind 316L rostfreier Stahl, Cobalt-Chrom-Legierungen, Titan und ($\alpha+\beta$)-Titanlegierungen. Dabei wird meist auf Titan und Titanlegierungen zurückgegriffen aufgrund ihrer sehr guten Eigenschaftskombination aus hoher Festigkeit, geringem E-Modul, geringer Dichte, weitgehend inertem Verhalten in biologischer Umgebung, hoher Korrosionsbeständigkeit und guter Biokompatibilität. Titan ist ein allotropes Element, was in seiner Reinform unterhalb der Transustemperatur von 882 °C in der hexagonal dicht gepackten α -Phase und oberhalb als kubisch-raumzentrierte β -Phase stabil ist. Diese Allotropie bietet die Möglichkeit, Einfluss auf das Gefüge zu nehmen und damit auch auf die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften [30]. Titan kann mit sehr vielen Elementen Mischkristalle bilden. Je nach Einfluss des Legierungselementes auf das Gefüge bei Raumtemperatur unterscheidet man folgende Legierungstypen [30]:

- α -Legierungen
- α -nahe Legierungen
- ($\alpha+\beta$)-Legierungen
- metastabile β -Legierungen
- stabile β -Legierungen

Die Wirkung der Legierungselemente auf das Zustandsdiagramm von Titanlegierungen ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Je nach Wirkung auf die β -Transustemperatur werden die Legierungselemente als neutral, α -Stabilisatoren oder β -Stabilisatoren bezeichnet. α -stabilisierende Elemente erweitern das α -Phasengebiet zu höheren Temperaturen und erzeugen ein Zweiphasengebiet ($\alpha+\beta$). β -stabilisierende Elemente erweitern das β -Phasenfeld zu niedrigeren Temperaturen und werden in isomorphe und eutektoiden Elemente unterteilt. Isomorphe Elemente wie Molybdän, Vanadium, Niob, Tantal führen wie α -stabilisierende Elemente zu einem ($\alpha+\beta$)-Gebiet, wohingegen eutektoiden Elemente nur eine geringe Löslichkeit in Titan besitzen und zur Bildung von intermetallischen Phasen führen können. Neutrale Elemente, wie Zinn oder Zirkonium, haben nur einen geringen Einfluss auf die β -Transustemperatur [30].

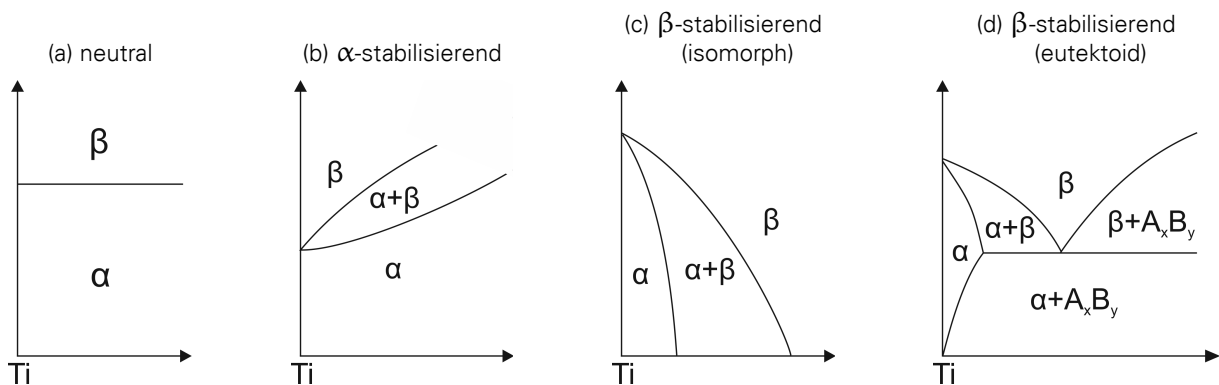


Abbildung 2.1: Einfluss der Legierungselemente auf das Zustandsdiagramm von Titanlegierungen [30]

Die Legierungselemente werden folgendermaßen klassifiziert (siehe Abbildung 2.1):

- neutral: Sn, Zr
- α -stabilisierend: Al, O, N, C
- β -stabilisierend:
 - isomorph: Mo, V, Nb, Ta
 - eutektoid: Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn, H, Ni, Cu

2.2.1 BETA-TITANLEGIERUNGEN

Schmelzmetallurgisch hergestellte β -Titanlegierungen können in stabile und metastabile Legierungen unterteilt werden. In Abbildung 2.2 ist ein pseudobinäres Phasendiagramm von Ti und einem β -stabilisierendem Element dargestellt. Bei der Konzentration x_s handelt es sich um die Konzentration an β -stabilisierenden Elementen, bei der die β -Transustemperatur der Raumtemperatur entspricht. Eine stabile β -Legierung ist definiert als eine Legierung mit einer Zusammensetzung, welche über x_s liegt. Die Konzentration der β -stabilisierenden Elemente ist hoch genug, sodass die Legierung nach rascher Abkühlung aus dem β -Gebiet 100 % β -Gefüge enthält. Bei Legierungselementgehalten größer x_s liegt bei Raumtemperatur die β -Phase im thermodynamischen Gleichgewicht vor [30, 31]. Metastabile β -Legierungen sind Legierungen bei denen die Legierungselementkonzentration des β -stabilisierenden Elementes zwischen x_m und x_s liegt. x_m ist dabei die Konzentration, bei der die Martensitstarttemperatur M_s der Raumtemperatur entspricht. Das bedeutet, dass metastabile β -Legierungen nach rascher Abkühlung

aus dem β -Gebiet vollständig aus β -Phase bestehen, jedoch befindet sich diese nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Im Falle einer Auslagerung unterhalb der β -Transustemperatur würde es zur Ausscheidung von α -Phase kommen [31].

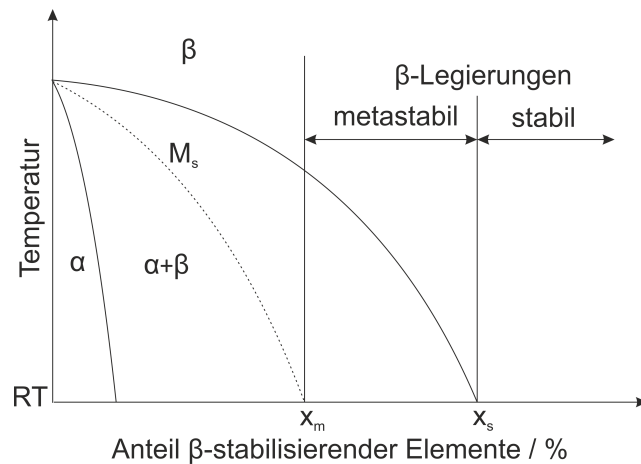


Abbildung 2.2: Pseudo-binäres Phasendiagramm eines β -stabilisierenden Elementes

Stabile und metastabile β -Legierungen werden aktuell als Ersatz für cp-Titan und die sehr verbreitete und hauptsächlich in der Chirurgie als Osteosynthesematerial verwendete Legierung Ti-6Al-4V entwickelt. Ti-6Al-4V zählt zum $(\alpha+\beta)$ -Legierungstyp und weist einen 3-11 mal höheren E-Modul (110 GPa) als der des kortikalen Knochens (10-40 GPa) auf [12]. Zudem kann bei Langzeiteinsatz die Freisetzung von Metallionen aus der Legierung gesundheitliche Probleme verursachen. Wie bereits im Kapitel 1 erwähnt, stehen Aluminiumionen im Verdacht Alzheimer hervorzurufen [9, 10], außerdem wirken Vanadiumionen zelltoxisch [11]. Deshalb wird versucht, diese Elemente gezielt durch solche zu ersetzen, die nicht toxisch oder allergen wirken. Dabei entstanden bisher verschiedene Legierungssysteme mit β -stabilisierenden oder neutralen Elementen wie: Molybdän, Zirkonium, Tantal, Niob [27]. Einige dieser Legierungen sind bereits ASTM zertifiziert und im klinischen Einsatz (vgl. Tabelle 2.2). Der E-Modul dieser Legierungen (65-80 GPa) ist zwar immer noch höher als der des menschlichen Knochens aber im Vergleich zu Ti-6Al-4V deutlich reduziert. Ein Nachteil von β -Legierungen sind die vergleichsweise niedrigen Zugfestigkeiten. Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich jedoch mit Homogenisierungsglühungen und thermomechanischen Nachbehandlungen nach dem Gießen zur Erhöhung der Festigkeit unter Erhaltung des niedrigen E-Moduls [32–34].

Tabelle 2.2: Mechanische Eigenschaften einiger metastabiler β -Legierungen, teilweise ASTM zertifiziert und im klinischen Einsatz nach Geetha et al. [13] und Hanada et al. [35], ST: solution treated, STA: solution treated+aged

Legierung	E-Modul in GPa	Zugfestigkeit in MPa	ASTM zertifiziert
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	80	1000	ASTM F1813
Ti-15Mo	78	710	ASTM F2066
Ti-13Nb-13Zr (ST)	77	850	ASTM F1713
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ) (STA)	65	910	-

Sogenannte TNTZ-Legierungen enthalten relativ hohe Anteile von Tantal, ein teures und hochschmelzendes Element¹, was hohe Anforderungen an das Gießverfahren stellt. Das macht die Entwicklung binärer Legierungen ohne Tantal wirtschaftlicher. Wie in Abschnitt 2.1 bereits erwähnt, schließt die Biofunktionalität die mechanische statische und dynamische Festigkeit und

¹ $T_m \approx 3000^\circ\text{C}$

die Korrosionsbeständigkeit und damit auch die Biokompatibilität der Korrosionsprodukte ein. β -Titan-Legierungen zeigen allgemein eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit. Die typischen β -stabilisierenden Elemente (Niob, Tantal, Zirkonium...) sind wie Titan, sogenannte Ventil- oder Refraktärmetalle, die sich durch eine sehr hohe, stabile Passivierungsneigung auszeichnen. Derartige Legierungselemente werden in physiologischen Lösungen in die nach einem Hochfeldmechanismus aufwachsende barriereartige Titanoxidschicht eingebaut [36]. Es werden Mischoxide gebildet, die im Vergleich zum reinen Elementoxid deutlich verbesserte Deckschichteigenschaften aufweisen. Hierbei bestimmt jedoch auch der Gefügestand die Oxidschichtqualität [37]. Deshalb werden Legierungselemente wie Niob und Zirkonium nicht in so signifikanten Konzentrationen wie z. B. Aluminium und Vanadium als gelöste Metallionen an das umliegende Gewebe abgegeben, sondern als Oxidcluster in die Titanoxid-Matrix der Passivschicht eingebaut und stellen somit ein geringeres Risiko für den Organismus dar [27]. Okazaki et al. untersuchten dazu die Metallionenfreisetzung von Ti-6Al-4V-Legierungen in verschiedene simulierten Körperflüssigkeiten im Vergleich zu Ti-6Al-4V und stellten fest, dass die Konzentrationen von freigesetztem Zirkonium, Niob und Tantal deutlich geringer waren als die von Aluminium und Vanadium [38]. Dies verifizierten sie auch in einem in vivo Versuch in der Tibia der Ratte. Die Konzentrationen von Zr, Nb, Ta im angrenzenden Tibia-Gewebe waren deutlich niedriger als die von Al und V im Falle des Ti-6Al-4V-Implantates [39].

Jedoch sind wie für konventionelle Ti-Implantatmaterialien (cp-Titan, α + β -Legierungen) derartig (natürlich bzw. anodisch) passivierte Oberflächenzustände „bioinert“. Deshalb müssen auch für neue β -Legierungen neue Konzepte zur bioaktiven Oberflächenmodifizierung entwickelt werden bzw. Konzepte für klinische Materialien für diese neuen Materialien angepasst werden [12] (siehe Kapitel 2.4).

2.2.2 DAS METASTABILE SYSTEM TITAN-NIOB

Metastabile β -Titan-Niob-Legierungen zeichnen sich durch einen niedrigen E-Modul, einen hohen Korrosionswiderstand und minimale Zytotoxizität aus. In Abbildung 2.3a ist der E-Modul als Funktion der Zusammensetzung für aus dem β -Gebiet abgeschreckte Ti-Nb Legierungen dargestellt. Die E-Modul-Funktion weist zwei lokale Minima bei je 15-20 und 40-45 Ma.-% Niob auf. Bei ca. 15-20 Ma.-%, was in Abb. 2.3b Zusammensetzungen zwischen x_1 und x_2 entspricht, wird primär ein orthorhombischer α'' -Martensit stabilisiert, was für Anwendungen als Formgedächtnislegierungen interessant ist. Bei 40-45 Ma.-% Nb (entspricht einer Zusammensetzung $> x_3$) wird die metastabile kubisch-raumzentrierte β -Phase stabilisiert (vgl. Abb. 2.3a), die zudem athermisch gebildete ω -Phase enthalten kann. Abhängig von der Legierungszusammensetzung liegt diese in hexagonaler oder trigonaler Symmetrie vor [40, 41]. Da in diesem Konzentrationsbereich die absolut niedrigsten E-Modul-Werte erreichbar sind und die Kaltverformbarkeit von Ti-40Nb besser ist als die des martensitischen Ti-15Nb, eignen sich diese Legierungszusammensetzungen besser als Implantatwerkstoff [35].

Im Titan-Niob-System wurden für Gusslegierungen mit 40-45 Ma.-% Niob nach Homogenisierungsglühung bei 1000 °C und anschließendem Abschrecken E-Moduli von 60-62 GPa bestimmt (vgl. Abbildung 2.3a). Nachteilig sind jedoch auch hier die relativ geringen Zugfestigkeiten [35]. Durch geeignete thermomechanische Behandlung und durch Mikrolegieren z. B. mit Zinn kann der E-Modul noch weiter reduziert werden. Hanada et al. [35] zeigten, dass durch Zugabe von 4 Ma.-% Zinn zu einer Ti-35Nb-Legierung die β -Phase stabilisiert wird und somit E-Modul-Werte auf 40-50 GPa reduziert und Zugfestigkeiten von rund 500 auf über 1000 MPa erhöht werden können. Dies ist jedoch verbunden mit einer drastischen Reduktion der Bruchdehnung von 35 % im lösungsgeglühten Zustand auf <10 % nach der thermomechanischen Behandlung. Für einen niedrigen E-Modul ist also die Erhaltung der reinen metastabilen β -Phase, verbunden mit der gleichzeitigen Unterdrückung der α'' (verformungsinduziert) und ω (thermisch induziert)-Phasen

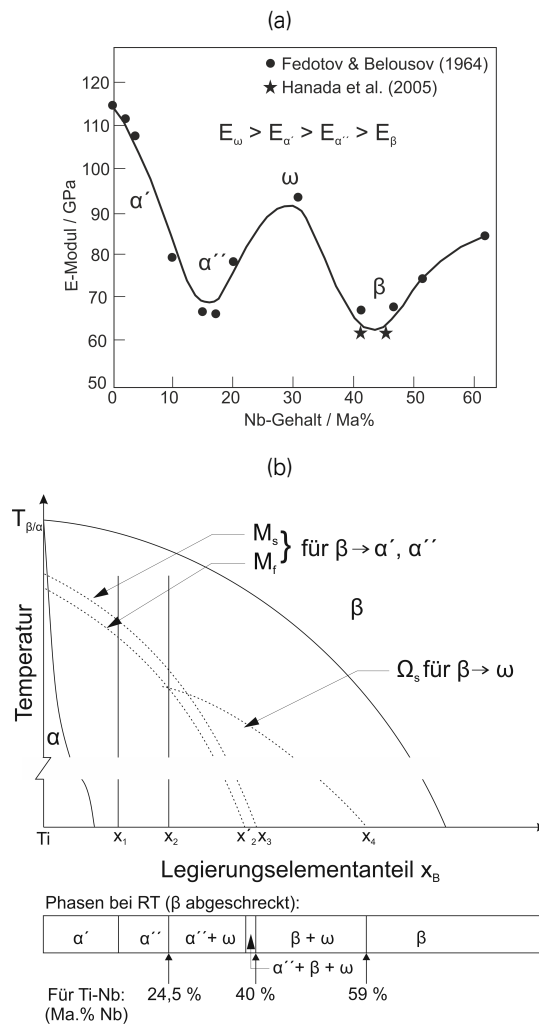


Abbildung 2.3: Polymorphe Umwandlung für das System Ti-Nb nach Banerjee et al. [41] (a) und E-Modul von abgeschreckten Ti-Nb Legierungen als Funktion des Nb-Anteils nach Hanada et al. [35] (b)

notwendig. Ein neuer Ansatz ist die Zugabe von Indium zur Gusslegierung in Konzentrationen bis 5 Ma.-%. Nach Homogenisierungsglühung konnte im Druck ein E-Modul <50 GPa sowie Festigkeiten von 775 MPa erreicht werden [42]. Pilz et al. [43] berichten für eine Ti-40Nb Legierung mit einer Zugabe von 3,5 Ma.-% Indium nach thermomechanischer Behandlung von E-Modul-Werten (im Zugversuch) von 58 GPa, Zugfestigkeiten von 553 MPa und sehr hohen Bruchdehnungen von >25 %.

Metastabile β -phasige Titan-Niob Legierungen sind vielversprechende Kandidaten für den Einsatz als Implantatmaterial, da sie zudem keine toxischen Elemente enthalten und die Freisetzungsraten der herausgelösten Elemente sehr niedrig sind. Gebert et al. [44] wiesen für Ti-40Nb sehr geringe Korrosionsraten in simulierten Körperflüssigkeiten nach und zeigten wiederum den Einbau der Niob-Spezies in die barriereartige Oxiddeckschicht, der zu sehr geringen Ionenfreisetzungsraten unterhalb der Nachweisgrenze des ICP-OES führt. Auch die positive Wirkung auf Zellen konnte für Ti-Nb-(In) nachgewiesen werden. Helth et al. [24] zeigten die verbesserte Adhäsion von humanen mesenchymalen Stammzellen auf geätzten Ti-40Nb-Oberflächen im Vergleich zu cp-Titan. Die Substrate wurden dabei einer Ätzung in einer sogenannten Piranha-Lösung² unterzogen, die zu einer Nanorauigkeit der Oberfläche führte. Auch für die Indiumhaltige Ti-40Nb Legierung konnte eine höhere Aktivität von humanen mesenchymalen Stammzellen aus dem Knochenmark im Vergleich zu cp-Titan gezeigt werden [25].

2.3 PORÖSE TITANBASIERTE MATERIALIEN

Speziell bei der Frakturheilung osteoporotischer Knochen spielt ein angepasster E-Modul von Osteosyntheseplatten und Knochenersatzmaterialien eine große Rolle, da dieser im systemisch erkrankten Knochen noch deutlich niedriger ist als im gesunden Knochen und somit Steifigkeitsunterschiede bei Verwendung klinischer Materialien sehr hoch sind [45]. Speziell zur Heilung eines osteoporotischen Knochenbruchs ist es wichtig, dass stress shielding minimiert wird, um die Knochenneubildung im Defektbereich anzuregen [46]. Oben beschriebene β -phasige Legierungen besitzen im lösungsgeglühten Gusszustand bereits deutlich niedrigere E-Modul-Werte als klinisch eingesetzte titanbasierte Materialien wie die Ti-6Al-4V Legierung. Eine Möglichkeit, die Steifigkeit eines Implantats noch weiter signifikant zu reduzieren, ist die Einführung von Porosität. Für implantierbare Ti-Materialien eröffnet sich somit die Möglichkeit, derartige offporige Strukturen (Schäume, scaffolds), mit erwarteter höherer mechanischer Stabilität als z. B. Zemente oder Hydrogele, direkt als Hartgewebeersatz in großen Knochendefekten einzusetzen. Die poröse Struktur bietet dem umliegenden Knochengewebe die Möglichkeit einzuwachsen und somit eine stabile Verbindung zwischen Metall und Knochen zu schaffen [47]. Wie in Kapitel 1 bereits angedeutet, sollte eine solche poröse Matrix um als Knochenersatzmaterial verwendbar zu sein, folgenden Anforderungen genügen: Porositätswerte zwischen 20-50 % [14], je nach Einsatzort sogar >50 % [15] (um Offenporigkeit zu erreichen) und eine optimale Porengröße von 200-500 μm , um das Eindringen von Knochenzellen und Knochengewebebildung und die Ausbildung von Blutgefäßen gewährleisten zu können [15]. Weiterhin sollten die mechanischen Kennwerte eines porösen Implantates an denen des spongiösen Knochens orientiert sein. Die Druckfestigkeit und der E-Modul von humanem spongiösen Knochen (30-90 % Porosität) liegen bei 0,2-50 MPa und 0,002-2 GPa [4]. Die mechanischen Eigenschaften von porösen titanbasierten Legierungen sind abhängig von der Porosität, der Porenmorphologie, Porengrößenverteilung und dem Gefüge. Die Porenarchitektur und die Eigenschaften der Zellwände sind also wesentlich für das makroskopische Verhalten von porösem Titan und seiner Legierungen.

²98 % H_2SO_4 und 30 % H_2O_2

Der empirische Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften und Porosität wurde durch Gibson und Ashby dargestellt [4]:

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{n_1} \quad (2.3)$$

$$\frac{\sigma^*}{\sigma_s} = C_2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{n_2} \quad (2.4)$$

E , ρ und σ sind dabei der E-Modul, die Dichte und die Festigkeit; * markiert dabei die Eigenschaft des porösen, s die des dichten Materials. C_1 und C_2 sind material- und versuchsabhängige Konstanten, n_1 und n_2 beschreiben die Porengeometrie. Der Zusammenhang macht deutlich, dass sowohl E-Modul als auch Festigkeit mit zunehmender Porosität sinken. In Abbildung 2.4 ist mit Daten von Oh et al. [48] dieser Zusammenhang verdeutlicht. Sie zeigten für sphärisches Titanpulver, Partikelgrößen zwischen 65 und 374 μm , mit (0-10 MPa) und ohne Druck bei 900-1200 $^{\circ}\text{C}$ gesintert, dass die Druckfestigkeit und der E-Modul annähernd linear mit zunehmender Porosität sinken. Außerdem sind E-Modul-Werte von Zhuravleva [49] für poröse Ti-40Nb Proben eingefügt, die aus mechanisch legiertem Pulver bei Drücken zwischen 300 und 700 MPa kaltgepresst und anschließend bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ gesintert wurden. Hier sinkt der E-Modul ebenso mit steigender Porosität. Wie im Kompaktmaterial, zeigt Ti-40Nb auch als poröser Werkstoff bei ähnlichen Porositätsniveaus einen niedrigeren E-Modul als cp-Titan.

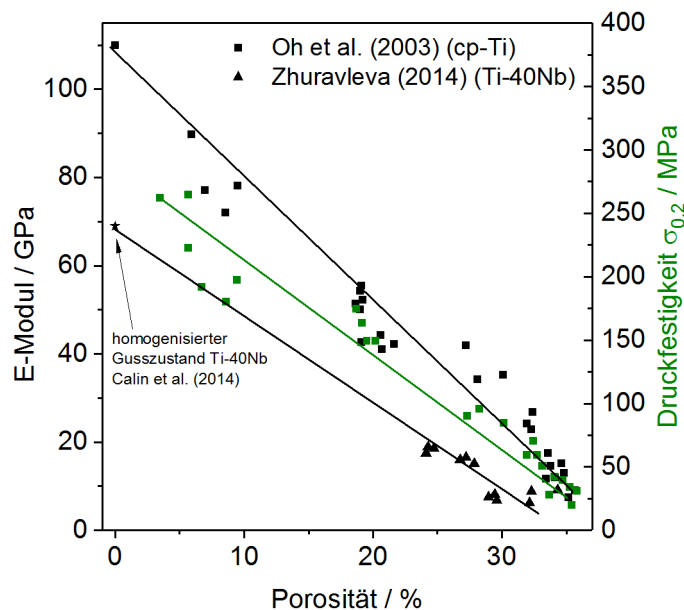


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des E-Moduls und der Druckfestigkeit von der Porosität, Daten von Oh et al. [48] für cp-Titan und von Zhuravleva [49] für Ti-40Nb, E-Modul-Wert für Ti-40Nb Kompaktmaterial (Druckversuch) aus Calin et al. [42]

Wie in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 gezeigt, bieten β -Titan-Legierungen für poröse Strukturen sehr vielversprechende Eigenschaften:

- Der niedrige E-Modul von Ti-(40-45)Nb-Legierungen trägt neben der Einführung von Porosität zur Verringerung der Steifigkeit bei. Es müssen jedoch auch hinreichende Festigkeiten erreicht werden. Dies ist ein Hauptpunkt, der in der vorliegenden Arbeit adressiert wird.
- Zudem wurde die verbesserte Zellkompatibilität von Titan-Niob Legierungen im Vergleich zu cp-Titan gezeigt.

- Poröse Ti-45Nb Strukturen besitzen eine stark vergrößerte Oberfläche. Metallionenfreisetzung ist jedoch unkritisch, da die gebildeten Mischoxide auf der Oberfläche ein deutlich verbesserte Deckschichtqualität aufweisen im Vergleich zum reinen Titanoxid.

2.3.1 HERSTELLUNG PORÖSER METALLE DURCH KOMPAKTIERUNG MIT PLATZHALTERPHASE

Die Herstellungsmethoden für poröse Metalle sind vielfältig. Eine Zusammenfassung gängiger Verfahren ist in einer Arbeit von Lewis und Co-Autoren [47] zu finden. Die klassische Pulvermetallurgie bietet durch loses Sintern der Pulverpartikel eine der einfachsten Möglichkeiten eine poröse Struktur zu generieren. Oh und Co-Autoren [48] sinterten sphärische cp-Titan Pulver unterschiedlicher Größe. Sie erreichten dabei Porositätswerte vor allem basierend auf Mikroporen im Bereich von 5-37 Vol.-%, worin die größte Einschränkung beim losen Pulversintern liegt. Die Poren werden durch die Lücken zwischen den Pulverpartikeln gebildet und sind abhängig von der Pulverform und -größe, Pressdruck und Sintertemperatur.

Bei den Platzhalterverfahren wird eine zusätzliche Phase sorgfältig mit dem Pulver vermischt, um nach oder beim Sinterprozess wieder herausgelöst zu werden. Dabei werden Makroporen gebildet und es können Porositätswerte von 60-80 Vol.-% erreicht werden [50]. Um eine interkonnektierende Porosität zu gewährleisten, ist ein Platzhalteranteil ≥ 60 Vol.-% notwendig [51]. Bisher in publizierten Studien für Titan und titanbasierte Werkstoffe verwendete Platzhalterphasen sind nachfolgend gelistet.

- Ammoniumhydrogencarbonat NH_4HCO_3 [52–55]
- Urea, Harnstoff $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}$ [56]
- Saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ [57, 58]
- Stärke $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ [59]
- Magnesium Mg [60–62]
- Reishülsen (C, O, H, Si) [63]
- Natriumchlorid NaCl [62, 64]

Der Anteil, die Form und Größe der Platzhalterphase bestimmen die resultierende Porosität, die Porenform und -größe und damit auch die mechanischen Kennwerte. Li et al. sinterten NiTi mit Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3). Das Ammoniumhydrogencarbonat wurde in drei Fraktionen gesiebt $<200\text{ }\mu\text{m}$, $200\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$ und $300\text{--}450\text{ }\mu\text{m}$. Nach dem Kaltpressen bei 200 MPa und Sintern bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ blieben Poren zurück mit einer mittleren Makroporengröße von jeweils 127 , 186 , und $197\text{ }\mu\text{m}$ - also in jedem Fall deutlich kleiner als die gesiebten Fraktionen. Die Platzhalterphase wird vor dem eigentlichen Sinterschritt ausgetrieben. Durch die Sinterschwindung schwinden auch die Poren. Li et al. stellten außerdem neben den Makroporen einen Anteil von kleineren ($<50\text{ }\mu\text{m}$) Mikroporen im Gefüge fest. NH_4HCO_3 wird zum Austreiben der Platzhalterphase thermisch zersetzt zu NH_3 , CO_2 und H_2O . Diese eingeschlossenen Zersetzungsreste bilden die beobachtete Mikroporosität.

Bhattacharai und Co-Autoren [65] verwendeten Urea (Harnstoff, $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}$) als Platzhalter für poröses Ti-6Al-4V. Auch diese Platzhalterphase wird vor dem Sintern bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ ausgetrieben. Sie berichten davon, dass der Anteil von nichtmetallischen Verunreinigungen im Gefüge, d. h. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff nach dem Entfernen der Platzhalter und dem Sintern deutlich ansteigt.

Ein interessanter Ansatz ist die Verwendung von Reishülsen als Platzhalterphase [63]. Als landwirtschaftliches Restprodukt fällt es in großen Mengen bei der Reisernte an. Reishülsen bestehen hauptsächlich aus Verbindungen, die Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Silicium enthalten. Bei der thermischen Zersetzung der Platzhalterphase bei 700 °C bildet sich mit dem umliegenden Titan Titansilicid (TiSi_2), was als Ausscheidungen dann im Gefüge rund um die Poren vorliegt und zu einer Festigkeitssteigerung der Presslinge führt. Jedoch wird dabei die Duktilität drastisch reduziert [63]. Aydogmus und Bor [60] verwendeten Magnesium als Platzhalterphase für eine TiNi-Formgedächtnislegierung. Die runden Magnesiumpartikel wurden mit einem organischen Binder gemischt, anschließend mit dem TiNi-Pulver vermischt und kaltgepresst bei 400 MPa. Nach dem Sintern bei 1100 °C blieben runde Poren in der Größe des initial eingesetzten Magnesiumpulvers zurück. In den Poren bildeten sich jedoch mit dem Restsauerstoff im Sinterraum durch das abdampfende Magnesium einige 2-5 µm große Magnesiumoxid-Partikel.

Natriumchlorid (NaCl) ist ein kostengünstiges, einfach zu handhabendes Salz, was gut wasserlöslich³ ist und einfach aus dem gesinterten Probenkörper herausgelöst werden kann. Selbst NaCl Rückstände wären unkritisch im Körper. Dadurch, dass NaCl als Platzhalter in den meisten Fällen erst nach dem Sinterprozess herausgelöst wird, haben die entstehenden Poren exakt die Form des eingebrachten Platzhalters und sind keiner Sinterschwindung oder Verformung durch den Pressprozess unterworfen. Ein Nachteil ergibt sich aus der kubischen Form der Salzkristalle. Die Ecken der zurückbleibenden kubischen Poren sind Punkte mit lokaler Spannungsüberhöhung und somit die Schwachpunkte der Struktur. Es gibt jedoch bereits Ansätze, NaCl -Kristalle in sphärische Geometrien zu überführen. Dies erfolgt durch die gezielte Beeinflussung des Kristallisationsprozesses aus einer wässrigen Lösung [67, 68].

Im folgenden Kapitel 2.3.2 wird der Einfluss der Platzhalterphase und die Art der Prozessierung auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften in β -Titanlegierungen näher betrachtet.

2.3.2 MITTELS PLATZHALTERVERFAHREN HERGESTELLTE BETA-TITANLEGIERUNGEN

Es wird bisher wenig in der Literatur über mittels Platzhalterverfahren hergestellte metastabile β -Titanlegierungen berichtet. Im folgenden Abschnitt sollen einige ausgewählte Studien vorgestellt werden, bei denen über Porositätslevel von $\geq 60\%$ berichtet wird, da das Voraussetzung für interkonnektierende Porosität ist, eine wichtige Eigenschaft für Knochenersatzmaterialien um von Knochengewebe durchbaut zu werden. Es wurde versucht, den Einfluss des Grundwerkstoffes und der Herstellungsparameter auf die mechanischen Eigenschaften, d. h. Stauchgrenze, Bruchdehnung und E-Modul bei gleichbleibendem Porositätslevel, zu bewerten.

Li et al. [54] zeigten, dass eine Ti-15Mo Legierung mit mechanischem Legieren von Titanhydrid und Molybdän gebildet werden kann. Nach dem Mischen und Kaltpressen mit der Platzhalterphase (NH_4HCO_3 , 106 µm) wurde die Platzhalterphase bei 200 °C thermisch zersetzt und bei 1100 °C gesintert. Der bei der Zersetzung von Titanhydrid freiwerdende Wasserstoff soll durch den Oberflächenreinigungseffekt [69] zur Reduktion von Titanoxid an der Oberfläche der Pulverpartikel und somit zu besseren Sintereigenschaften und zu einem niedrigeren Sauerstoffgehalt der gesinterten Probe führen. Sauerstoff ist ein α -stabilisierendes Element und führt in titanbasierten Werkstoffen zur Versprödung [70]. Li et al. berichten von einem β -Gefüge mit Spuren von α und α'' -Phase. Diese resultieren sehr wahrscheinlich aus den niedrigen Abkühlraten beim Abkühlen der gesinterten Proben an Luft. Es wurden ein E-Modul von 4,6 GPa und eine Stauchgrenze von 25 MPa bei einer Bruchdehnung von 18 % erreicht.

Torres-Sanchez et al. [71] stellten eine Ti-35Nb-4Sn Legierung durch mechanisches Legieren der Einzelelemente her. Sie verwendeten Urea (100-300 µm) als Platzhalterphase, welches nach

³360 g/L bei 20 °C [66]

dem Kaltpressen bei 250 °C für 2 h ausgetrieben wurde. Nach dem Sintern bei 1100 °C für 3 h kühlten die Proben im Ofen. Es wurde α -Phase als Minoritätsphase im β -Gefüge gefunden, wiederum zurückzuführen auf die langsame Abkühlung. Es wurden ein E-Modul von 4,1 GPa und eine Stauchgrenze von 37,1 MPa erreicht. Zur Bruchdehnung wurde keine Angabe gemacht. Lin et al. [72] stellten Ti-35Nb durch mechanisches Legieren der Einzelemente her. Das Pulver wurde mit der Platzhalterphase (NH_4HCO_3 , 300-500 μm) gemischt und kaltgepresst. Der Sintervorgang wurde in zwei Schritten durchgeführt. Nach dem Austreiben des Platzhalters bei 175 °C für 4 h erfolgte der eigentliche Sinterschritt bei 1200 °C für 2 h. Über die Abkühlraten wurden keine Angaben gemacht. Sie berichten von β -phasigem Gefüge, was zudem TiO_3 enthält, das sich aus dem durch den Mahlprozess eingetragenen Sauerstoff gebildet hat. Es wurde einem E-Modul von 1,8 GPa und einer Stauchgrenze von 50 MPa bei einer Bruchdehnung von 55 % berichtet.

Zhuravleva et al. [62] verwendeten für Ti-40Nb Proben aus mechanisch legiertem Elementpulver Natriumchlorid (125-300 μm) als Platzhalterphase. Diese wurden kaltgepresst und anschließend bei 1000 °C für 2 h gesintert und mit Wasser abgeschreckt. Danach wurde das Natriumchlorid mit Wasser ausgewaschen. Neben der β -Phase wurde α' -Martensitphase im Gefüge detektiert, die wahrscheinlich auf die relativ hohen Sauerstoffgehalte (0,4 Ma.-% des Ausgangspulvers und die hohen Abkühlraten beim Abschrecken in Wasser zurückzuführen ist. Zhuravleva et al. erreichten E-Modul Werte von 2,5 GPa. Zur Stauchgrenze und Bruchdehnung werden keine Angaben gemacht, jedoch wird für die Proben mit 62 % Porosität eine Druckfestigkeit von 34 MPa angegeben.

Lai et al. [73] berichten von einer Ti-34Nb-9Zr Legierung, die mittels Mischen der Elementpulver und der Platzhalterphase (NH_4HCO_3 , 200-250 μm) hergestellt wurden. Die Platzhalter wurden bei 200 °C für eine Stunde ausgetrieben. Anschließend erfolgte der Sinterschritt bei 1400 °C für 10 h. Zur Abkühlung wurden keine Angaben gemacht. Das Röntgendiffraktogramm zeigte nur sehr scharfe Reflexe der β -Phase, was auf grobe Körner schließen lässt. Es wurden ein E-Modul von 4,3 GPa und eine Stauchgrenze von 139 MPa bei einer Bruchdehnung von nur 6 % erreicht. Diese ist wahrscheinlich auf die Grobkörnigkeit des Gefüges zurückzuführen.

Als Referenz wird eine Arbeit von Ye et al. [64] zu cp-Titan betrachtet. In dieser Studie wurde Titanpulver aus dem HDH-Prozess⁴ verwendet. Dieses wurde mit Natriumchlorid (350-500 μm) als Platzhalterphase gemischt und bei 780 °C für zwei Stunden heißgepresst. Ye et al. berichten von E-Modul Werten von 8 GPa und einer Stauchgrenze von 61 MPa bei einer Bruchdehnung von 56 %.

Aus dem Vergleich der Studien sind keine eindeutigen Mechanismen abzuleiten. Vielmehr ist das Zusammenspiel der Legierung (und den Gefügeeigenschaften), der verwendeten Platzhalterphase und des Herstellprozesses und die daraus resultierenden Wirkungen für das Gefüge komplex. Die E-Modul-Werte der betrachteten Studien sind alle über die Steigung der quasi-elastischen Geraden der Druckspannungs-Stauchungs-Kurve bestimmt. In Kapitel 2.3.3 wird näher darauf eingegangen, dass ein so bestimmter E-Modul ohne die Angabe der Stauchung, bei der er bestimmt wurde, nur bedingt vergleichbar ist. Weiterhin ist festzustellen, dass bei den Stauchgrenzen der porösen Strukturen keine Analogie zur Festigkeit des Grundwerkstoffes im Gusszustand gezogen werden kann. So müsste Ti-15Mo eine höhere Festigkeit als z. B. Ti-40Nb und Ti-35Nb-4Sn aufweisen (vgl. Abschnitt 2.2.2 und Tabelle 2.2). Trotzdem wirkt sich der Gefügezustand des Grundmaterials z. B. auf die Bruchdehnung des porösen Formkörpers aus, wie in der Studie von Lai et al. gezeigt wurde [73].

Zudem stellten Lai et al. [73] einen Einfluss der Porengröße auf die Festigkeit fest. Bei gleichem Porositätslevel (ca. 39 %) sinkt die Festigkeit bei größeren Poren. Wird die Porengröße

⁴Der HDH-(Hydrier-Dehydrier-)Prozess ist eine Methode für die Produktion von hochreinen reaktiven Metallpulvern. Das Metall wird dabei durch Hydrierung in sein Hydrid umgewandelt, was sehr spröde ist und einfach zu Pulver verarbeitet werden kann. Durch Dehydrierung in Vakuum wird dann das Elementpulver gebildet. Die Pulverpartikel sind meist sehr fein und unregelmäßig geformt. [74]

Tabelle 2.3: Übersicht über in der Literatur beschriebene poröse β -Titanlegierungen, angegeben sind die Art des Pulvers, Platzhalters und Herstellung, der E-Modul E , die Stauchgrenze σ_e , die Bruchdehnung A , das Porositätslevel und die Phasenzusammensetzung, ML: mechanisch legiert, KP: kaltgepresst, HP: heißgepresst, HDH: hydriert-dehydriert; *Druckfestigkeit

Legierung	Pulver; Platzhalter; Herstellung	E / GPa	σ_e / MPa	A / %	Porosität / %	Phasenzusammens.	Ref.
Ti-15Mo	ML (TiH ₂ + Mo); NH ₄ HCO ₃ 106 μ m; KP 1100 °C, 4 h	4,6	25	18	62,5	$\beta(\alpha, \alpha''\text{Spuren})$	[54]
Ti-35Nb-4Sn	ML; Urea 100-300 μ m; KP 1100 °C, 3 h	4,1	37,1	k.A.	58,8	$\beta + \alpha$	[71]
Ti-35Nb	ML; NH ₄ HCO ₃ 300-500 μ m; KP 1200 °C, 2 h	1,8	50	55	61	$\beta + \text{TiO}_3$	[72]
Ti-40Nb	ML; NaCl 125-300 μ m; KP 1000 °C, 2 h	2,5	34*	k.A.	62	$\beta + \alpha'$	[62]
Ti-34Nb-9Zr	mischen; NH ₄ HCO ₃ 200-250 μ m; KP 1400 °C, 10 h	4,3	139	6	57,6	β	[73]
cp-Ti	HDH-Pulver; NaCl 350-500 μ m; HP 780 °C 2 h	8	61	56	60	α	[64]

von 75-100 µm auf 200-250 µm und weiter auf 300-355 µm erhöht, sinkt die Festigkeit von jeweils (619 ± 68) MPa auf (422 ± 48) MPa und (372 ± 49) MPa [73]. Dieser Effekt ist jedoch bei Porengrößen über 200 µm nicht mehr so deutlich ausgeprägt. In der Arbeit von Torres-Sanchez et al. [71] sinkt die Festigkeit bei Erhöhung der Porengröße von 180-300 µm auf 300-500 µm bei einem Porositätslevel von ca. 39 % nur unwesentlich innerhalb der Standardabweichung von (66 ± 14) MPa auf (56 ± 11) MPa. Dieser Effekt wurde für den E-Modul nur geringfügig ausgeprägt beobachtet. Zudem hat die Porenstruktur keinen Einfluss auf die Phasenbildung im porösen Ti-34Nb-9Zr [73].

In allen beschriebenen Studien (zusammengefasst in Tabelle 2.3) wird mit sehr feinem (< 45 µm) meist nicht-sphärischem Pulver gearbeitet. Die Legierungsbildung erfolgte entweder durch mechanisches Legieren oder bei nur gemischten Pulvern erst im Sinterprozess. Zum Prozess des mechanischen Legierens sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [75, 76]. Beim mechanischen Legieren in einer Planetenkugelmühle können zusätzlich zum anschließenden Sinterprozess Verunreinigungen wie z.B. Sauerstoff, Kohlenstoff und Mahlabrieb (vor allem Eisen) in das Werkstoffgefüge gelangen. Für die Titanlegierungen müssen Mahlhilfsmittel (MHM) wie Natriumchlorid oder Stearinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ eingesetzt werden, da die Ausgangspulver sehr duktil sind und ohne MHM an die Wand des Mahlbeckers plattiert würden.

Als Platzhalter wurden in den Studien vorwiegend Ammoniumhydrogencarbonat und Urea verwendet. Die Zersetzungsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls Quellen für Gefügeverunreinigungen. Für pulvermetallurgisch prozessierte Ti-Mo und Ti-Nb Legierungen ohne Platzhalter wurde gezeigt, dass diese bei erhöhten Kohlenstoffgehalten im Gefüge mit Carbidbildung reagieren, besonders an den Korngrenzen. Dies wirkt sich negativ auf die Ermüdungs- und Korrosionseigenschaften dieser Werkstoffe aus [77]. Zhuravleva et al. [78] zeigten für Ti-(40-45)Nb Pulver den Einfluss für prozessbedingt eingetragenen Sauerstoff. Durch die Wahl eines sauerstoffarmen Ausgangspulvers und eines geeigneten MHM kann die Ausscheidung von α -Phase im Gefüge von Ti-40Nb nach dem Sintern unterbunden werden.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wird die Steifigkeit des Formkörpers einerseits vom Grundwerkstoff und andererseits von der Geometrie beeinflusst. Sauerstoff und Stickstoff im Gefüge von porösen Titanwerkstoffen reduzieren die Duktilität und erhöhen die Druckfestigkeit, wie Lefebvre et al. in einer Studie zu cp-Titan-Schäumen zeigen [70]. Wohingegen Carbide in der Titanmatrix, gebildet aufgrund des Überschreitens der Löslichkeitsgrenze von Kohlenstoff bei Raumtemperatur, die Duktilität und Festigkeit eher weniger beeinflussen [70]. Demzufolge ist es wichtig, Gefügeverunreinigungen und Fremdphasen in den porösen Formkörpern zu minimieren um die Effekte von Porengröße, -verteilung und -anteil verstehen und bewerten zu können.

Die Herausforderung der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung von möglichst β -phasigen Ti-45Nb Formkörpern mit Porositätswerten im Bereich von 60 Vol.-% unter Erhaltung der größtmöglichen Festigkeit verbunden mit niedriger Steifigkeit. Dazu wird ein anderer Ansatz verfolgt als in den bisher beschriebenen Studien. Zur vollständigen Legierungsbildung beim mechanischen Legieren von Ti-40Nb sind oft Mahldauern bis zu 40 h nötig [62], was die Pulverherstellung deutlich verteuert. Um den zeit- und energieaufwändigen Mahlprozess für die Legierungsbildung zu vermeiden, wird auf gasverdüstes Legierungspulver zurückgegriffen. Gasverdüstes Legierungspulver weisen im Vergleich zu mechanisch legierten deutlich geringere Verunreinigungsgehalte auf, wie Zhuravleva et al. für den Sauerstoffgehalt von Ti-45Nb zeigten [78]. Außerdem wird mit NaCl als Platzhalterphase gearbeitet, um eine Verunreinigung des Gefüges durch Zersetzungsprodukte von Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. NaCl kann umweltfreundlich mit Wasser herausgelöst und die entstandene Lösung unkompliziert entsorgt werden. Durch die Verwendung von NaCl als Platzhalter wird zudem das Heißpressen zur Kompaktierung interessant. Kaltkompaktierte Grünkörper mit Platzhalterphasen, die auf Kohlenwasserstoffen basieren, werden meist in einem zweistufigen Prozess gesintert. In der ersten Stufe wird bei

Temperaturen zwischen 100-750 °C die Platzhalterphase ausgetrieben und anschließend bei 1000-1200 °C unter Vakuum oder Argon gesintert. Beim Heißpressen oder auch Drucksintern wirken Druck und Temperatur gleichzeitig und es ist kein Sinterzwischenschritt zum Austreiben des Platzhalters nötig.

2.3.3 MECHANISCHE CHARAKTERISIERUNG VON PORÖSEN METALLEN

Poröse metallische Werkstoffe sind als zweiphasiger Komposit, bestehend aus der festen metallischen Phase und einer gasförmigen Phase, zu betrachten. Je nachdem wie hoch der Anteil der gasförmigen Phase, der Poren, ist, wird zwischen zellularen und porösen Metallen abgegrenzt. Zellulare Werkstoffe weisen nach der Definition von Gibson und Ashby eine relative Dichte von $<0,3$ auf, gleichbedeutend mit einer Gesamtporosität von $>70\%$ [4]. Die mechanischen Eigenschaften sind somit immer bestimmt durch das Zusammenspiel der werkstoff-spezifischen Eigenschaften der Stege und der Architektur der Poren. Dementsprechend unterscheidet sich das mechanische Verhalten vom Massivmaterial. In Abbildung 2.5 ist eine schematische Druckspannungs-Stauchungs-Kurve eines zellularen Metalls abgebildet im Vergleich zu einer Kurve einer kompakten Metallprobe.

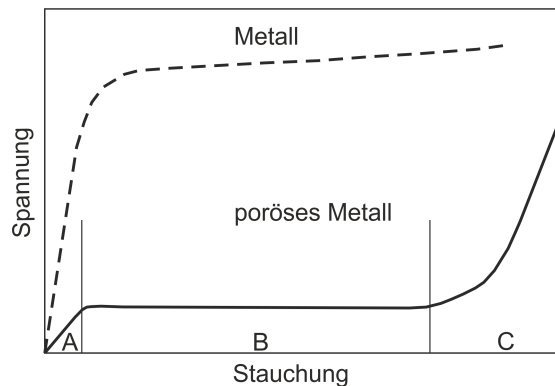


Abbildung 2.5: Schematische Druckspannungs-Stauchungs-Kurve eines Metalls im Vergleich zu einem porösen Metall

Die Kurve kann in 3 charakteristische Bereiche gegliedert werden: der (linear-) elastische Bereich (A), das Druckspannungsplateau (B) und den Verdichtungsbereich (C). Der linear-elastische Bereich ist meist nicht so ausgeprägt wie im massiven metallischen Festkörper. Plastische Deformation setzt ein, sobald die Stauchgrenze des metallischen Grundwerkstoffes einzelner Zellwände überschritten ist. Dies kann bereits bei geringer makroskopischer Stauchung der Fall sein und es setzt eine mikroplastische Verformung ein. Die reversible elastische Verformung beschränkt sich daher auf einen sehr kleinen Stauchungsbereich [79]. Das (quasi-) lineare Verhältnis von Druckspannung und Stauchung entspricht nach DIN 50134 der Struktursteifigkeit m [80]. Da es sich bei porösen Strukturen nicht um ein Kontinuum handelt, ist es nicht angebracht, von einem Elastizitätsmodul zu sprechen, da diese Eigenschaft durch die atomaren Wechselwirkungen im Kristallgitter des Metalls bestimmt wird. Vielmehr wird die Steifigkeit der Gerüststruktur beschrieben (vgl. Kapitel 2.1). In der Literatur ist es jedoch üblich E-Modul-Werte zur Beschreibung poröser bzw. zellulärer Materialien zu benutzen. In der vorliegenden Arbeit wird die Annahme getroffen, dass der Geometriefaktor mit dem betrachteten Porositäts-niveau korreliert und die Steifigkeit somit direkt proportional zum E-Modul ist. Mit zunehmender Stauchung ändert sich die strukturabhängige Steifigkeit, deshalb ist es wichtig bei welcher nominellen Stauchung diese bestimmt wurde. Mit zunehmender Verformung oberhalb der elastischen Deformationsgrenze knicken nach und nach mehr Zellwände der Struktur ein und es entsteht ein Deformationsband, was bei Metallschäumen senkrecht zur Verformungsrichtung

verläuft [79]. Diese Verformungsbänder gehen von besonders schwachen Zellen aus und breiten sich durch schrittweises Versagen von angrenzenden Zellen aus, wobei andere Probenbereiche praktisch unverformt bleiben können. Dieser Plateaubereich wird in Abbildung 2.5 idealisiert dargestellt und ist gekennzeichnet durch eine konstante Druckspannung über einen weiten Stauchbereich. Im weiteren Verlauf steigt die Druckspannung mit zunehmender Verformung wieder progressiv an, es werden immer mehr Deformationsbänder gebildet und die Struktur nach und nach global verdichtet. In diesem dritten Bereich entspricht das mechanische Verhalten mehr und mehr dem (porenfreien) Feststoff. Abhängig vom Werkstoff, Herstellungsprozess und dem Anteil der Porosität kann die Kurve variieren. In einer Arbeit von Wauthle et al. [81] ist der Kurvenverlauf für eine mittels selektivem Laserstrahlschmelzen (SLM) hergestellte Gerüststruktur mit ca. 80 % Porosität aus cp-Titan und Ti-6Al-4V dargestellt. Der Kurvenverlauf für cp-Titan stimmt sehr gut mit dem gezeigten in Abbildung 2.5 überein, wohingegen der Plateaubereich für Ti-6Al-4V geprägt ist von lokalen Maxima und Minima. Bei porösen titanbasierten Materialien mit Porositätswerten bis 70 Vol.-% ist oft kein „echtes“ Plateau vorhanden. In der bereits in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Studie von Li et al. [54] wurden poröse Ti-15Mo Proben mittels Platzhalterverfahren hergestellt. Der Druckspannungs-Stauchungs-Kurvenverlauf der Probe mit einer Porosität von 62,5 % zeigt lediglich die Stadien A und B des prinzipiellen Verlaufs, ähnlich wie in der Arbeit von Lai et al. [73], bei der der Kurvenverlauf einer Ti-34Nb-9Zr Probe mit 57,6 % Porosität nach Stadium A abbricht. Bei Porositätsgehalten von ≤ 50 % wurde für cp-Titan beobachtet, dass kein echtes Plateau vorhanden ist, sondern die Druckspannungs-Stauchungs-Kurve im gesamten Bereich B steigend verläuft. Dies gilt für cp-Titan, was durch loses Sintern ohne Platzhalterphase erzeugt wird und Porositätswerte von ca. 20 % aufweist [82], genau so wie für mittels Platzhalterverfahren hergestelltes cp-Titan mit einer Porosität von 50 % [64].

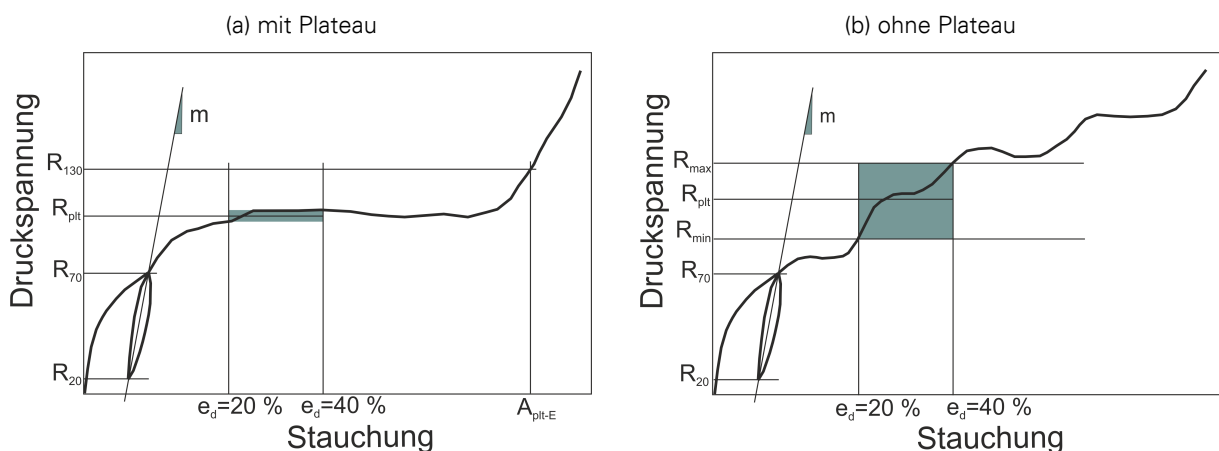


Abbildung 2.6: Schematische Druckspannungs-Stauchungs Kurve mit Kenngrößen nach DIN 50134 mit Plateau (a) und ohne Plateau (b)

Mechanische Prüfung nach DIN 50134 - Druckversuch an metallischen zellularen Werkstoffen

Der konventionelle Druckversuch an kompakten metallischen Werkstoffen ist in DIN 50106 beschrieben [83]. Das oben beschriebene abweichende Verformungsverhalten von zellularen bzw. porösen Strukturen bedingt die Anpassung der normativen Vorgaben zur Prüfung und ist in DIN 50134 festgelegt [80]. „Diese Norm legt das Prüfverfahren zur Beurteilung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens bei Druckbeanspruchung von zellularen Metallen, wie z. B. Metallschäumen und Hohlkugelstrukturen, fest. Es ist für zelluläre Metalle mit einer Porosität größer als 50 % anwendbar.“ [80] Diese Norm ist vorrangig und aufgrund der historischen Entwicklung der zellularen metallischen Werkstoffe für die Prüfung von Aluminium-Schäumen für die Kennwertermittlung für Dämpfungsanwendungen bestimmt. Die Proben sollen vorzugsweise einen

Tabelle 2.4: Kennwerte des Druckversuches nach DIN 50134

Symbol	Bedeutung
R_{plt}	Plateauspannung
R_{130}	1,3facher Wert der Plateauspannung, kennzeichnet Plateauende
R_{70}	0,7facher Wert der Plateauspannung, kennzeichnet Beginn der Hysterese
R_{20}	0,2facher Wert der Plateauspannung, kennzeichnet unteren Umkehrpunkt der Hysterese
R_{min}	bei Kurven ohne Plateau, Spannungswert bei 20 % Stauchung
R_{max}	bei Kurven ohne Plateau, Spannungswert bei 40 % Stauchung
$e_d=x\%$	Stauchung von x %
A_{plt-E}	Stauchung bei R_{130}
m	Anstieg der Sekante der Hystereseschleife

zylindrischen oder rechteckigen Querschnitt besitzen mit einem Seitenlängen/Höhen-Verhältnis von 1,5 bis 2. Zudem sollen in jede Raumrichtung mindestens 10 Poren vorliegen um den Einfluss von Inhomogenitäten der Struktur zu reduzieren [79, 80]. Weiterhin sollen die Grund- und Deckfläche der Proben planparallel sein und mindestens 3 Proben pro Versuch geprüft werden. Es wird jedoch noch eine zusätzliche für einen Vorversuch zur Abschätzung der Plateauspannung (vgl. Abbildung 2.6 und Tabelle 2.4) benötigt. Der Versuch wird bei Raumtemperatur unter quasi-statischen Bedingungen durchgeführt mit einer konstanten Traversengeschwindigkeit, die bezogen auf die Ausgangshöhe der Probe einer Stauchgeschwindigkeit von $1 \cdot 10^{-3}/s$ bis $1 \cdot 10^{-2}/s$ entspricht. Der Vorversuch dient der Abschätzung einer Plateauspannung R_{plt} , die sich aus dem Mittelwert aller Spannungswerte in einem Stauchbereich $20\% < e < 40\%$ berechnet. Dies ist in Abbildung 2.6a verdeutlicht. Das Plateauende wird bei $R = 1,3R_{plt}$ festgelegt und kennzeichnet den Beginn des Verdichtungsgebietes. Der zugehörige Spannungswert ist R_{130} bei einer Dehnung A_{plt-E} . Der Spannungsverlauf im Plateaubereich darf jedoch nur leicht ansteigend verlaufen, d. h. die Druckspannungsdifferenz darf nicht mehr als ein Viertel der berechneten R_{plt} betragen. In diesem Fall, dem kontinuierlichen Spannungsanstieg (Abbildung 2.6 b), wird dann R_{plt} als Mittelwert zwischen dem Spannungswert R_{min} bei $e_d=20\%$ und R_{max} bei $e_d=40\%$ bestimmt. Die Norm lässt auch die Definition eines anderen Plateaubereiches in einem sinnvollen Stauchungsbereich zu. Zur Bestimmung der strukturabhängigen Steifigkeit m wird beim 0,7fachen der vorher bestimmten Plateauspannung auf das 0,2fache der Plateauspannung entlastet und anschließend die Probe weiter belastet. Die Sekante der entstandenen Hysterese entspricht einer quasi-elastischen Geraden, deren Anstieg den Wert der Struktursteifigkeit m beschreibt. Weiterhin können $\sigma_{0,2}$ oder σ_1 als Stauchgrenzen bei jeweils 0,2 bzw. 1 % Stauchung angegeben werden.

Bestimmung des E-Moduls von porösen Materialien mit Ultraschall

Wie am Anfang des Kapitels erwähnt, genügen meist sehr kleine makroskopische Spannungen um im porösen Werkstoff mikroplastische Deformationen auszulösen. Die mechanische Bestimmung des E-Moduls an porösen Materialien ist somit nicht in jedem Fall problemlos möglich. McCullough et al. [84] berichten z. B. von Kontaktproblemen der porösen Proben mit den Werkzeugaufspannplatten der Prüfmaschine und daraus resultierender erster plastischer Verformung der Probe noch bevor der gesamte Probenquerschnitt geprüft wurde. Aus diesen Gründen wird zunehmend die Ultraschall-Methode zur Bestimmung des E-Moduls angewandt. Dabei werden Ultraschallwellen in den Probekörper eingekoppelt, mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser kann auf die elastischen Konstanten geschlossen werden (vgl. Gleichung 2.5) [85].

E ...E-Modul, ρ_s ...Dichte, c_l ...Geschwindigkeit der Longitudinalwelle, c_t ...Geschwindigkeit der Transversalwelle

$$E = \rho_s \frac{3c_l^2 c_t^2 - 4c_t^4}{c_l^2 - c_t^2} \quad (2.5)$$

Dieses Verfahren wird auch für kompakte Proben in weiten Frequenzbereichen angewandt. Werden Ultraschallwellen mit hoher Frequenz in poröse Proben eingekoppelt, werden diese sehr stark gedämpft. Für poröse Materialien muss die Prüffrequenz so niedrig gewählt werden, dass die Wellenlänge deutlich größer ist als die Poren, da sonst die Ultraschallwellen an den Poren gebeugt werden und das stark abgeschwächte Signal nur noch bedingt auswertbar ist. Folgende Abschätzung der Wellenlänge einer Longitudinalwelle in Titan ($c_l=6 \cdot 10^3$ m/s [86]) soll dies verdeutlichen:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (2.6)$$

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.7)$$

Wenn $f=100$ MHz:

$$\lambda = \frac{6 \cdot 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{100 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}} = 60 \mu\text{m} \quad (2.8)$$

Bei einer Porengröße von 100-300 μm käme es zur Ablenkung an den Poren und die Auswertung des Rückwandechos ist erschwert oder sogar aufgrund der zu starken Abschwächung unmöglich. Bei einer Frequenz von 1 MHz beträgt $\lambda=6$ mm und die Poren werden „überbrückt“.

Kohlhauser et al. [87] zeigen, dass mit einer Messfrequenz von 0,1 MHz für cp-Titan Proben (60 % Porosität, mittels Platzhalterverfahren hergestellt) ein E-Modul von 19,5 GPa bestimmt werden kann. Singh et al. bestimmten an porösen cp-Titan Proben mit 65 % Porosität (mittels Platzhalterverfahren hergestellt) E-Modul-Werte von 10,4 GPa mit Messfrequenzen von 0,25 bzw. 0,5 MHz.

Torres et al. [82] bestimmten ebenfalls für cp-Titan E-Modul-Werte zum einen mechanisch im Druckversuch, zum andern mittels Ultraschall. Es wurden Porositätswerte von 7-39 % durch unterschiedliche Pressdrücke und Sintertemperaturen erhalten. Sie zeigten, dass E-Modul-Werte, die mittels Ultraschall-Verfahren (Messfrequenz: 1 und 4 MHz) ermittelt wurden, höher sind als die aus dem (quasi-)statischen Druckversuch ermittelten Werte. Ursache dafür könnte sein, dass die Messwerte der mechanischen Prüfung nicht mit der Maschinensteifigkeit korrigiert wurden.

Die Herstellung poröser Knochenersatzmaterialien aus Ti-45Nb ist aufgrund der in den vorangegangenen Kapiteln herausgearbeiteten Eigenschaften aussichtsreich. Die Erhöhung der Festigkeit der porösen Formkörper steht dabei im Mittelpunkt.

Die mechanischen Eigenschaften platzhalterbasierter poröser Titan-Materialien werden zum einen geprägt vom Pulver des Grundwerkstoffes und dessen Gefüge- und Sinterseigenschaften, genauso wie von den Poren, die durch die Art, Größe, Anteil und Verteilung der Platzhalterphase gebildet werden. Die Qualität des Pulvers ist essentiell. Es sollten möglichst wenig nichtmetallische Verunreinigungen wie Sauerstoff und Kohlenstoff enthalten sein oder durch den Prozess eingetragen werden, wobei auch die Wahl einer einfach auszutreibenden Platzhalterphase hilfreich ist. Da es sehr viele Parameter gibt, die zum Eigenschaftsprofil der resultierenden Formkörper beitragen, wurden in der vorliegenden Arbeit parallel Proben aus gasverdüstern cp-Titan-Pulver hergestellt und exakt so prozessiert, wie die Ti-45Nb Proben.

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften muss speziell auf die porösen Formkörper abgestimmt werden. DIN 50134 wurde vor dem Hintergrund der Charakterisierung der Dämpfungseigenschaften von Aluminiumschäumen entwickelt und ist nur für Metalle mit einer Porosität größer als 50 % anwendbar. Es muss also zunächst überprüft werden, ob die Norm für die in der vorliegenden Arbeit hergestellten porösen Formkörper Anwendung finden kann. Der Fo-

kus liegt hierbei auf der Bestimmung der Festigkeit der porösen Formkörper. Wie gezeigt wurde, ist die Bestimmung des E-Moduls für poröse Werkstoffe nicht trivial. Zumal die Bezeichnung E-Modul nicht ganz richtig ist, es wird vielmehr die strukturabhängige Steifigkeit bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird jedoch vereinfacht vom E-Modul der porösen Struktur gesprochen.

2.4 OBERFLÄCHENMODIFIKATION ALS BIOAKTIVIERUNG FÜR TITANBASIERTE MATERIALIEN

Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, spielt der Oberflächenzustand eines Implantatmaterials eine besondere Rolle für die Wechselwirkungen im umliegenden Knochengewebe. Im Folgenden wird nun die Notwendigkeit der Oberflächenmodifikation von Titan und Titanlegierungen dargestellt. Unbehandelte Oberflächen von Titan und Titanlegierungen werden als bioinert eingestuft. Der Grund dafür ist der sich spontan bildende, nur 3-7 nm dünne TiO_2 -Film auf der Oberfläche, der eine geringe Löslichkeit aufweist und für ein gutes Passivierungs- und Repassivierungsverhalten verantwortlich ist. Der isoelektrische Punkt von Titanoxid liegt zwischen 5 und 6,7 [12]. Demzufolge ist die Oberflächenladung in neutralen Umgebungsmedien (pH7) sehr klein und es ist damit schwer für Titan, direkt an Knochengewebe zu binden, da die erste unspezifische Proteinadsorption meist über elektrostatische Wechselwirkungen funktioniert. Stattdessen bildet sich eine fibröse Bindegewebskapsel um das Implantat, was zunächst zu keiner direkten Ausbildung einer knöchernen Verbindung zwischen Implantat und Knochengewebe führt [13]. Die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche und die Oberflächentopographie sind wichtige Faktoren, die die Art und den Grad der Interaktion des Gewebes an der Grenzfläche zum Implantat regulieren und sind somit entscheidend für den Erfolg der Implantation [13]. Durch die Bioaktivierung der Oberflächen soll eine verbesserte Osseointegration erreicht werden. Das heißt, es wird eine optimale Grenzfläche zwischen Implantatoberfläche und Knochengewebe geschaffen, sodass knochenbildende Zellen (Osteoblasten) stimuliert werden, an der Implantatoberfläche zu adhären und sich auszubreiten [12]. Im Fall von osteoporotischem Knochen können zudem mit einer geeigneten Oberflächenmodifikation gezielt Wirkstoffe in das erkrankte Knochengewebe eingebracht werden und somit zu einer lokalen Osteoporosetherapie beitragen. Darauf wird im Abschnitt 2.4.3 näher eingegangen.

Für massive Implantatmaterialien (Osteosynthesmaterialien) wurden bereits eine Vielzahl von Oberflächenmodifikationen entwickelt, die teilweise auch schon in die klinische Anwendung überführt wurden. Dazu gibt es eine Vielzahl an Review-Artikeln [12, 88–90]. Diese umfassen sowohl mechanische als auch chemische und physikalische Methoden, wie z. B.:

- Aufrauung der Oberfläche
- Oxidation
- Ionenimplantation
- Funktionalisierung mit Biomolekülen
- Beschichtung mit bioresorbierbaren bioaktiven Knochenersatzmaterialien

Es gilt nun derartige Methoden für neue β -Titanlegierungen und neue Implantatformen (poröse) weiterzuentwickeln bzw. neue Methoden zu identifizieren. Im Folgenden wird auf Hydroxylapatit-Beschichtungen fokussiert und es werden speziell Methoden zur (inneren) Beschichtung von porösen metallischen Implantaten beschrieben.

2.4.1 HYDROXYLAPATITBESCHICHTUNGEN AUF TITAN UND BETA-TITANLEGIERUNGEN

Natürlicher Knochen besteht aus einer organischen Matrix mit mineralischen Füllbestandteilen, die eine Kristallitgröße im Submikrometerbereich aufweisen. Ungefähr 70 % des mineralischen Anteils weisen eine hydroxylapatitähnliche Struktur auf. Apatit ist somit der anorganische Hauptbestandteil in allen Skelett- und Dentalgeweben von Säugetieren [91]. Es gehört zu den Calciumphosphaten (CaP), zu denen unter anderem Hydroxylapatit (HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), α - und β -tricalcium-Phosphat (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Orthocalcium-Phosphat (OCP, $\text{Ca}_4\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$) und Brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) gehören. Biologische Apatite weichen von der Stöchiometrie des HAP ab und beinhalten kleine Gehalte an Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , Cl^- , F^- [92]. In seiner synthetischen Form gilt der Apatit wegen seiner Ähnlichkeit zur mineralischen Phase in natürlichen Hartgeweben als typische bioaktive Keramik, die bessere osteokonduktive⁵ Eigenschaften aufweist als reine Metalloberflächen und die eine direkte Bindung mit angrenzenden Hartgeweben eingeht [94]. Die mechanischen Eigenschaften von HAP ähneln der einer spröden Keramik und machen die Anwendung von HAP als reines Material für lasttragende Implantate unmöglich [12]. Die Beschichtung metallischer Implantate mit Hydroxylapatit ist somit eine elegante Lösung, um die osteokonduktiven Eigenschaften des HAP mit denen des Metalls zu kombinieren.

Hydroxylapatit weist eine hexagonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{m}$ auf (Abbildung 2.7). Die Einheitszelle besteht aus 44 Atomen [95]. Das tetraedrisch koordinierte Phosphatanion hat stark kovalenten Charakter und interagiert somit stark mit den umliegenden Ionen. Die Calciumkationen besetzen zwei verschiedene Gitterplätze, Ca(I) und Ca(II). Ca(I) ist 9-fach koordiniert zu Sauerstoffionen aus 6 benachbarten Phosphatgruppen und ist säulenartig parallel zur c-Achse in der Struktur angeordnet, Ca(II) ist 7-fach koordiniert mit Sauerstoffionen, 6 aus Phosphatgruppen und einem aus der OH-Gruppe [95]. Die Formel könnte also auch als $\text{Ca(I)}_4\text{Ca(II)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ausgedrückt werden.

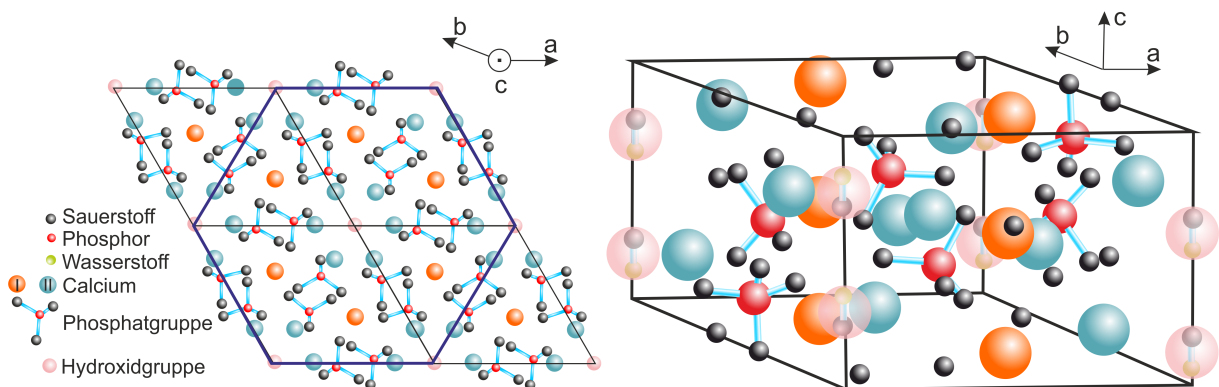


Abbildung 2.7: Kristallstruktur von Hydroxylapatit entlang und parallel zur c-Achse der hexagonalen Einheitszelle

HAP wird meist durch chemische Synthese hergestellt. Je nach Methode und verwendeter Parameter ergeben sich verschiedene Morphologien der HAP-Kristallite, wie z. B. nadelige oder plattenartige Geometrien. In der Literatur gibt es keine einheitliche Nomenklatur für die HAP-Morphologie. In der vorliegenden Arbeit werden die Kristallitformen wie in der Arbeit von Sadat-Shojai et al. [91] vorgeschlagen beschrieben.

Bei der Beschichtung von metallischen Implantaten mit Hydroxylapatit ist das Plasmaspritzen derzeit das Verfahren der Wahl [96, 97]. Dabei werden durch chemische Synthese hergestellte Hydroxylapatitpartikel bei hohen Temperaturen ($>1000^\circ\text{C}$) in einen Plasmabrenner eingespeist

⁵unterstützt und stabilisiert als Matrix die Neubildung von Knochengewebe [93]

und auf die Oberfläche des Werkstückes geschleudert. Dort kondensieren und verschmelzen sie und bilden einen Film. Plasmagespritzte Beschichtungen können Dicken von wenigen Mikrometern bis zu einigen Millimetern erreichen. Aufgrund der hohen Temperaturen können die Schichten jedoch hohe Eigenspannungen aufweisen. Um die Haftung der Beschichtung zu gewährleisten, sollte die Substratoberfläche eine gewisse Rauigkeit besitzen [21]. Neben der eingeschränkten Haftfestigkeit und den unter Eigenspannung stehenden Schichten weist dieses Verfahren noch weitere Nachteile auf. Plasmagespritzte Beschichtungen bestehen üblicherweise aus großen kristallinen HAP-Partikeln, die eingebettet sind in eine sehr lösliche amorphe Matrix. Die unterschiedlichen Löslichkeiten der Phasen, aus denen die Schicht besteht, führte zu Delamination, Freisetzung von Partikeln und damit zum klinischen Versagen der Implantate [98]. Zudem ist die Beschichtung von kleinen und komplex geformten (z.B. porösen) Implantaten problematisch. Die hohen Prozesstemperaturen von über 1000 °C, d. h. oberhalb der β -Transustemperatur, sind beim Beschichten von β -Titanlegierungen als kritisch anzusehen. Die Phasen im Gefüge liegen im metastabilen Gleichgewicht vor. Es könnte durch thermische Einwirkung zu einer lokalen Phasenumwandlung und damit zum Verlust der ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften kommen.

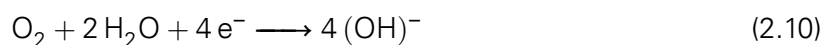
2.4.2 ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNG VON HYDROXYLAPATIT

Seit den frühen 1990er Jahren kam immer größeres Interesse an der elektrochemischen Abscheidung von HAP auf [99–101]. Nicht zuletzt wegen der Möglichkeit der Bildung von kristallinen Abscheideprodukten mit geringer Löslichkeit in Körperflüssigkeiten und der Einstellung der Schichtdicke, Zusammensetzung und Morphologie der Abscheideprodukte durch Kontrolle der Abscheideparameter. Weiterhin ist die mögliche Verbesserung der Verbundfestigkeit zwischen Substrat und Beschichtung vorteilhaft [94]. Elektrochemische Abscheidung oder auch Elektrokristallisation bezeichnet den Vorgang des elektrochemischen Aufbaus einer Schicht durch Reduktion von meist metallischen Ionen auf einer leitenden, festen Oberfläche [102]. Auch die Beschichtung von nicht-planaren Oberflächen ist möglich. Dabei werden Metallionen, die sich in einer Elektrolytlösung befinden, durch Anlegen eines kathodischen Stromes oder einer Spannung analog Gleichung 2.9 zum Metall reduziert.

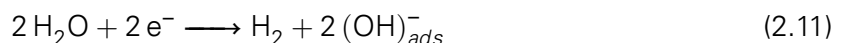


In wässrigen Medien sind dabei auch teils unerwünschte Nebenreaktionen möglich:

- die Reduktion von gelöstem Sauerstoff nach Gleichung 2.10



- die Wasserzersetzung nach Gleichung 5.5



- die Reduktion (Hydrolyse) von komplexen Anionen, wie im Folgenden beispielhaft für das Dihydrogenphosphat beschrieben

Die elektrochemische Abscheidung von Hydroxylapatit wird meist in wässrigen Elektrolytlösungen, die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bzw. CaCl_2 und $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ als Calcium- und Phosphatquelle enthalten, bei einem pH-Wert von 4,2 bis 6,0 durchgeführt [103–106]. Die häufigsten Abscheidemethoden sind die potentiostatische, galvanostatische oder gepulste Abscheidung. Die bei der Elektrodposition entstehenden Strukturen sind nicht in jedem Fall sofort Hydroxylapatit. Diese CaP-Phase wird dann meist erst über eine anschließende Wärmebehandlung erzeugt.

Zunächst wird in der jeweiligen Elektrolytlösung mittels potentiodynamischer Polarisierung der geeignete kathodische Bereich für die HAP-Abscheidung identifiziert. Bei der *potentiostatischen*

Abscheidung wird ein konstantes kathodisches Potential angelegt und der Stromtransient gemessen. Lee et al. [107] untersuchten den Einfluss von Abscheidezeit und Abscheidetemperatur auf die HAP-Morphologie. Eine cp-Titan-Oberfläche mit durch anodische Oxidation erzeugten Mikroporen wurde als Substrat verwendet. Die Deposition wurde in einer wässrigen Elektrolytlösung, die $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ enthielt, bei einem Potential von $-1,8\text{ V}$ vs. SCE bei 85°C durchgeführt. Die Autoren berichten von der Bildung einer porösen HAP-Schicht nach einer kurzen Depositionszeit (1-5 Minuten) und von einer dichten blumenartigen Struktur nach einer Abscheidezeit von einer Stunde. Die Abscheidung bei 25°C führte dagegen zur Bildung einer plattenartigen Kristallmorphologie. Schmidt et al. [108] fanden ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit bei der potentiostatischen Abscheidung von HAP auf Ti-40Nb. Sie verwendeten eine sehr niedrig konzentrierte Elektrolytlösung mit $6,1 \cdot 10^{-4}$ mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $3,6 \cdot 10^{-4}$ mol $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$. Es wurde bei $-1,2\text{ V}$ vs. SCE bei jeweils 60°C und 80°C für 3 Stunden abgeschieden. Die Schicht, die bei 60°C abgeschieden wurde, wies eine plattenartige Morphologie auf, wohingegen die bei 80°C abgeschiedene Schicht eine nadelige Morphologie zeigte (vgl. Abbildung 2.8). Die Bildung von dicken, kristallinen und stöchiometrischen Hydroxylapatitschichten ist laut Eliaz et al. nur bei Elektrolyttemperaturen von über 70°C möglich [109]. Zudem wird von höheren Schichtdicken bei höheren Abscheidetemperaturen berichtet [94].

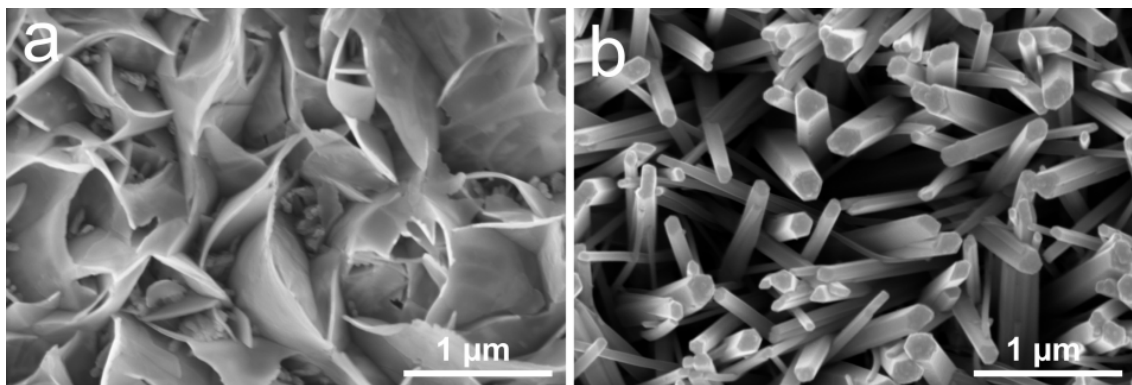


Abbildung 2.8: Einfluss der Elektrolyttemperatur auf die HAP-Kristallitmorphologie, Elektrolytlösung und Abscheidopotential: $6,1 \cdot 10^{-4}$ mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $3,6 \cdot 10^{-4}$ mol $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $-1,2\text{ V}$ vs. SCE ; a) plattenartige Morphologie - Abscheidetemperatur 60°C , b) nadelige Morphologie - Abscheidetemperatur 80°C

Der Einfluss von Vorbehandlungen auf die Schichtmorphologie wurde ebenfalls von Eliaz et al. untersucht [103]. Je nach Vorbehandlung des Substrates entstanden entweder stäbchenförmige, blumenartige, oder plattenartige HAP-Strukturen.

Die *galvanostatische* Methode zeichnet sich durch eine konstante kathodische Stromdichte während der Abscheidung aus, der Potentialtransient wird gemessen [110–112]. Dies führt zwar zu einem hohen Stoffumsatz beim Abscheidenvorgang, jedoch auch zu einer erheblichen Produktion von H_2 -Bläschen, die aus der elektrolytischen Zersetzung von H_2O entstehen (vgl. Gleichung 5.5). Die Schichten weisen dann unter Umständen aufgrund der Blasenentwicklung Krater und Löcher auf [113]. In den meisten publizierten Studien werden nur Aussagen über die erzeugte Phase der CaP-Schicht gemacht, weniger über die Morphologie. Galvanostatisch abgeschiedene Schichten bestehen überwiegend aus einer Vorläufer-Schicht ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Brushit, $\text{Ca}_4\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ -OCP), die durch eine meist thermische Nachbehandlung in die HAP-Phase umgewandelt wird [110–112].

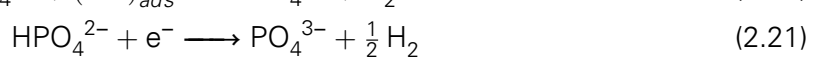
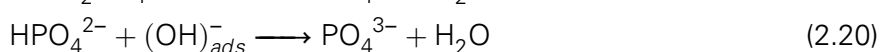
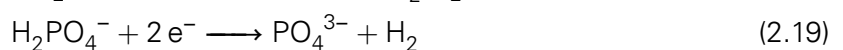
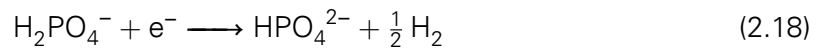
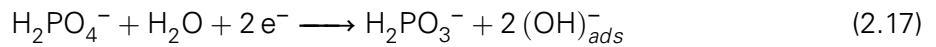
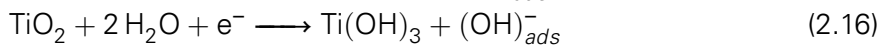
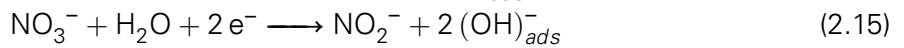
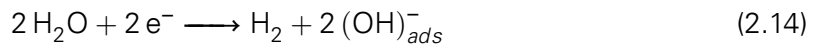
Weiterhin wird der Ansatz der Abscheidung mittels *gepulster Stromdichte* verfolgt [114–116]. Dabei werden die Abscheidephasen, die wenige Sekunden bis Minuten lang sein können, von Ruhephasen von Sekunden bis Minuten, unterbrochen, in denen kein Strom angelegt wird.

Mit diesen Ruhephasen wird die Gasentwicklung an der Kathode reduziert und der Antransport (Nachdiffusion) von Ionen aus der Elektrolytlösung ermöglicht. Drevet et al. [117] zeigten auf Ti-6Al-4V die verbesserte Haftfestigkeit von CaP-Schichten, wenn sie im galvanostatisch gepulsten Modus abgeschieden wurden. Sie verwendeten eine Elektrolytlösung mit $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ und schieden für eine Minute bei -15 mA/cm^2 bei 60°C ab, gefolgt von einer Pause ($t_{\text{off}}=2 \text{ min}$). Dieser Zyklus wurde 5 mal wiederholt. Die so abgeschiedenen Schichten hatten eine höhere Haftfestigkeit als Schichten, die galvanostatisch bei -5 mA/cm^2 für 20 min abgeschieden wurden. Es wurde ebenso nachgewiesen, dass mit der Zugabe von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) die Phasenzusammensetzung der Schicht gesteuert werden kann [117]. Ohne H_2O_2 -Zugabe bestanden die Schichten nach der Abscheidung und anschließender Wärmebehandlung aus β -TCP und HAP, mit H_2O_2 aus reiner HAP-Phase.

Wolf-Brandstetter et al. [118] zeigten, dass es mittels galvanostatisch gepulster Abscheidung möglich ist, Substituenten in die Hydroxylapatitschicht einzubringen. Sie verwendeten einen Elektrolyten mit $1,67 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mol $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ und $0,167 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Sie untersuchten verschiedene Pulsdauern und Pausenzeiten mit unterschiedlichen Stromdichten und stellten fest, dass kurze Pulszeiten ($t_{\text{on}}=22,5 \text{ s}$, $t_{\text{off}}=67,5 \text{ s}$) verbunden mit hohen negativen Stromdichten (-10 mA/cm^2) zur Abscheidung von größeren Schichtdicken und damit auch mehr eingelagertem Kupfer führt (Tabelle 2.5). Die Einlagerung von Kupferspezies in die Schicht soll das Wachstum von Blutgefäßen fördern. Zur Substitution von Sr und anderen Ionen bei der Elektrodeposition wird in Kapitel 2.4.3 näher eingegangen.

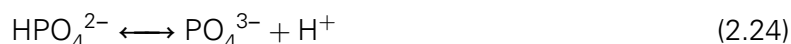
Mechanismus der Hydroxylapatitbildung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die elektrochemische Abscheidung fundamental als Elektrokristallisation und damit als Reduktion von Metallionen aus einer Elektrolytlösung eingeführt. Die Mechanismen zur Abscheidung von Hydroxylapatit basieren auf diesem Mechanismus, sind aber aufgrund der keramischen Natur des HAP etwas komplexer. Eliaz und Co-Autoren [109] leiteten in einer Studie zur HAP-Abscheidung auf cp-Titan in einer wässrigen Elektrolytlösung (60°C) mit $6,1 \cdot 10^{-4}$ mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $3,6 \cdot 10^{-4}$ mol $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ bei $-1,4 \text{ V}$ vs. SCE und pH-Wert 6 den folgenden Reaktionsmechanismus ab.

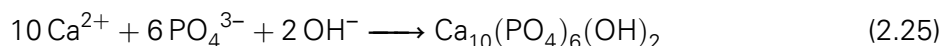


Reaktionen 5.1 bis 2.17 führen zu einem lokalen Anstieg des pH-Wertes innerhalb der Diffusionsschicht. Der Anstieg der Hydroxidionenkonzentration führt auch zum Anstieg der Phosphationenkonzentration (vgl. Gleichung 5.3), eine nötige Voraussetzung für die Deposition von Hydroxylapatit. Ebenso führt die stufenweise Reduktion des Dihydrogenphosphations (Gleichungen 5.2 und 5.4) zur Bildung von Phosphationen. Chemische Säure-Base Reaktionen können auch ohne das Anlegen eines Potentials zur Erhöhung der Phosphationenkonzentration führen.

Die Gleichgewichtsreaktionen für die Zersetzung von Phosphorsäure bei 25 °C sind die folgenden [119]:



Mit den Ca^{2+} -Ionen aus der Dissoziation des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, den durch die Reduktion des Wasserstoffes entstandenen PO_4^{3-} -Ionen und den OH^- -Ionen, kann Hydroxylapatit nach folgender chemischer Fällungsreaktion auf der Kathodenoberfläche erzeugt werden:



2.4.3 SUBSTITUTION DURCH STRONTIUM BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN ABSCHIEDUNG VON HYDROXYLAPATIT

Strontium ist ein Element aus der 2. Hauptgruppe und damit physikalisch und chemisch ähnlich dem Calcium. Es kommt als Spurenelement im menschlichen Körper vor, meist akkumuliert im Knochen, wobei der Strontiumanteil nur etwa 3,5 % des Calciumgehaltes beträgt [120]. Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt wurde, werden Strontium anti-osteoporotische Eigenschaften zugeschrieben. Osteoporose ist, ebenso in Kapitel 1 kurz beschrieben, eine Skelettkrankheit, die geprägt ist von einem gestörten Gleichgewicht zwischen Osteoblasten und Osteoklasten. Ein heutzutage eingesetzter Wirkstoff gegen Osteoporose ist Strontiumranelat [2]. Dieses besteht aus dem Ranelinsäureanion, einer organisch chemischen Verbindung, die als Gegenion für zwei Strontiumkationen dient und somit die biologische Verfügbarkeit von Sr erhöht [121]. Es wird oral verabreicht und wirkt nach Marie [18] über einen dualen Mechanismus: Es stimuliert die Osteogenese und inhibiert die osteoklastäre Resorption. Das heißt, es fördert die Knochenbildung in vivo und hemmt die Knochenresorption. Die Knochenmasse wird erhöht und damit der Knochen gestärkt [121].

Strontiumranelat, was unter den Handelsnamen Protelos® oder Osseor® erhältlich ist, wird zur Therapie von Frauen mit postmenopausaler Osteoporose und für Männer mit fortgeschrittener Osteoporose eingesetzt. In einer 2013 veröffentlichten Studie wird die regelmäßige Einnahme von Protelos® mit einem erhöhten Risiko von Myokardinfarkten in Verbindung gebracht. Deshalb wird Strontiumranelat nur noch zur Behandlung von „schwerer Osteoporose bei postmenopausalen Frauen mit hohem Frakturrisiko zur Reduktion des Risikos von Wirbelsäulen- und Hüftfrakturen“ und der „schweren Osteoporose bei erwachsenen Männern mit erhöhtem Frakturrisiko“ empfohlen⁶.

Ionische Substitutionen in synthetischem Hydroxylapatit führen zu einer mineralischen Zusammensetzung, die dem natürlichen HAP sehr viel ähnlicher ist. Zweiwertige Kationen wie z. B. Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ag^{2+} oder Cu^{2+} können an die Stelle von Calciumionen in die Struktur integriert werden, unter Beibehaltung der hexagonalen Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{m}$. Diese Substitutionen beeinflussen jedoch die physikalischen Eigenschaften, wie den Gitterparameter, die Morphologie, Löslichkeit und thermischer Stabilität der Verbindung [122]. Daraus ergibt sich auch eine veränderte biologische Wirkung von substituiertem HAP in vitro und in vivo im Vergleich zu reinem HAP. In verschiedenen Studien wurde versucht, Sr-Spezies in die Hydroxylapatitschicht auf Metallimplantaten einzubringen [22, 123, 124]. Die meisten Ansätze verfolgen dabei eine

⁶Quelle: Rote-Hand-Brief zu Protelos (Strontiumranelat) vom 10.03.2014, abgerufen am 31.01.2018 von <https://www.akdae.de/Arzneimittelsicherheit/RHB/Archiv/2014/20140310.pdf>

chemische Sol-Gel-Synthese oder den Einbau von Sr-Spezies durch chemische Ausfällungsreaktionen. Die Vorteile der elektrochemischen Abscheidung wurden bereits in Abschnitt 2.4.2 genannt. Zudem ist es möglich, verschiedene Sr-Konzentrationen durch Variation der Elektrolytzusammensetzung in die Schicht einzubringen. Die Ca-Sr Substitution bei der elektrochemischen HAP-Abscheidung ist möglich, da diese Elemente chemisch sehr ähnlich sind.⁷ Beide Ionenpezies (in der Lösung vorliegend) gehen in eine finale Fällungsreaktion ein (Gleichung 2.25), für die nur die Anionenpezies (durch Dissoziation der Salze gebildet) gebraucht werden. Drevet et al. [126] erzeugten strontium-substituierte Calciumphosphatschichten durch galvanostatisch gepulste Abscheidung aus einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -haltigen Elektrolytlösung bei einer Temperatur von 60 °C. Sie zeigten, dass das $\text{Sr}/(\text{Ca}+\text{Sr})$ -Verhältnis des Elektrolyten nur ungefähr der Hälfte des $\text{Sr}/(\text{Sr}+\text{Ca})$ -Verhältnis der Schicht entsprach, d. h. dass nicht alle angebotenen Sr-Ionen in die Schicht eingebaut wurden. Zudem waren die abgeschiedenen Schichten ohne eine anschließende Wärmebehandlung wenig kristallin, wohingegen sie nach einer Glühung bei 1000 °C aus HAP und β -Tricalciumphosphat (β -TCP) bestanden. Es wird davon ausgegangen, dass geringe Substitutionen von bis zu 1,5 % Sr nur zur Ausdehnung des HAP-Gitters führen. 15 % Substitution destabilisieren die Struktur und verändern die Symmetrie des Gitters [127]. Sr-Ionen werden bei hohen Konzentrationen bevorzugt an die $\text{Ca}(\text{II})$ Plätze eingebaut (vgl. Abbildung 2.7) [128]. Bigi et al. [129] zeigten, dass bei relativ kleinen Sr-Konzentrationen auch $\text{Ca}(\text{I})$ Plätze besetzt werden können. Liang et al. [130] zeigten, dass eine Sr-haltige elektrochemisch abgeschiedene Brushit-Schicht ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) auf cp-Titan in vitro zu einer erhöhten Proliferation von Osteoblasten führt und im in vivo Versuch eine erhöhte Knochenbildung um das beschichtete Implantat zu beobachten war. Li et al. [131] wiesen die erhöhte Proliferation von Osteoblasten auf einer galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Sr-modifizierten CaP-Schicht nach (vgl. Tabelle 2.5). Durch eine gezielte Einbringung von Sr-Spezies in die Oberfläche von Knochenersatzmaterialien in osteoporotischen Knochendefekten und der anschließenden Freisetzung ebenda könnte die Wirkung des Strontium lokal am erkrankten Gewebe genutzt werden. Die Modifikation von bioaktiven Hydroxylapatitschichten ist somit eine Synergie aus verbesserter Osseointegration und lokaler Wirkstofffreisetzung im systemisch erkrankten Knochen.

Neben Sr-Ionen können auch andere zweiwertige Kationen in die Hydroxylapatit-Struktur eingebaut werden. Die Substituenten werden in Form eines Salzes, meist das Nitrat oder Chlorid des Elements, der Elektrolytlösung im gewünschten Verhältnis zugegeben. Ähnlich wie für Strontium, wurde für Zink nachgewiesen, in vitro die Bildung von Osteoklasten zu inhibieren [132]. Zhao und Co-Autoren [133] erzeugten potentiostatisch (vgl. Tabelle 2.5) zinkhaltige Hydroxylapatitschichten mit nadeliger Morphologie auf cp-Titan. Sie fanden in vivo die Bildung von neuem Knochengewebe um das mit Zn-HAP beschichtete Implantat, der Effekt des Zinks im Vergleich zum unsubstituierten HAP war jedoch nicht sehr deutlich.

Es wird zudem von der Substitution mehrerer Ionen berichtet. Durch die gleichzeitige Abscheidung von HAP mit Strontium und Silber oder Kupfer können Schichten mit anti-osteoporotischer und antibakterieller Wirkung erzeugt werden [134, 135]. Die antibakterielle Wirkung wurde jedoch nur für die silberhaltige Schicht nachgewiesen (vgl. Tabelle 2.5). Es können auch drei verschiedene Ionen-Spezies in die HAP-Schicht eingelagert werden, wie Gopi et al. [136] für Strontium, Kupfer und Zink zeigten. Die galvanostatisch abgeschiedenen Schichten waren geprägt von flockenartigen Kristalliten, für die eine antibakterielle Wirkung und die Stimulation der Proliferation von Osteoblasten nachgewiesen wurde.

Dass nicht nur die Einlagerung von zweifach geladenen Kationen möglich ist, zeigten z. B. Huang et al. [137] für das Fluoranion. Dieses ersetzt meist die Hydroxidgruppe in der HAP-Struktur [122] und soll die Löslichkeit des HAP herabsetzen. Eine gemeinsame Abscheidung von Fluor und Strontium im HAP hat also langzeitstabile Schichten mit anti-osteoporotischer Wirkung zum Ziel.

⁷Der theoretische Ionenradius von Ca^{2+} im hexagonalen Hydroxylapatit beträgt 148 pm, der von Strontium auf gleicher Position 159 pm [125]

Huang et al. [137] konnten für HAP-Schichten, die mit Fluor und Strontium substituiert wurden in vitro eine verbesserte Adhäsion von Osteoblasten und erhöhte Proliferationsraten feststellen, im Vergleich zum unsubstituierten HAP. Sie zeigten außerdem in einem Auslagerungsversuch in TBS⁸, dass die Sr-F-HAP Schichten über einen Zeitraum von 2 Wochen deutlich weniger Calcium freisetzen als die unsubstituierten HAP-Schichten.

Nachdem die Substituenten in gewünschten Konzentrationen in die HAP-Schicht eingebaut wurden, müssen diese auch biologisch wirksam werden und aus der Schicht wieder herausgelöst werden können. Ein Schritt vor dem in vitro Test sollte daher ein Freisetzungsversuch sein, der Auskunft über die Kinetik der Freisetzung und die Konzentration der freigesetzten Ionen gibt. Huang et al. [135] zeigten für ihre Sr-Ag-HAP Schicht, dass Strontium und Silber in PBS⁹ über 14 Tage aus der HAP-Schicht herausgelöst werden, wobei sich nach 14 Tagen ein stationärer Zustand einstellt. Für Strontiumionen wird nach 7 Tagen eine kummulative Konzentration von ca. 2 ppm, nach 14 Tagen ca. 2,7 ppm erreicht.

Auch Drevet et al. [126] stellten die Freisetzung von Strontium aus ihren galvanostatisch gepulst abgeschiedenen HAP-Schichten fest. Sie lagerten die Proben in DMEM¹⁰ aus und nach wenigen Stunden war eine konstante Konzentration von Strontium von ca. 1 ppm erreicht, die in den 14 Tagen Auslagerungszeit nicht weiter anstieg.

Schumacher [138] zeigte im in vitro Versuch, dass mit zunehmender Strontiumionen-Konzentration im Zellkulturmedium für osteogen stimulierte und unstimulierte humane mesenchymale Stammzellen (hMSC) bis zu einer Konzentration von 0,1 mmol eine gesteigerte Zellzahl beobachtet werden kann. Bei Konzentrationen $[\text{Sr}^{2+}] \geq 0,1 \text{ mmol}$ ging die Zahl der osteogen stimulierten Zellen deutlich zurück, bei $[\text{Sr}^{2+}] \geq 5 \text{ mmol}$ auch die der nicht stimulierten Zellen.

Titanbasierte Materialien besitzen im unbehandelten Zustand eine bioinerte Oberfläche und es wurde gezeigt, dass eine Biokativierung für eine gute Osseointegration notwendig ist. Die elektrochemische Abscheidung von Hydroxylapatit auf komplex geformten porösen Strukturen ist dabei zielführend. Zudem ist das Einbringen von Strontium als Wirkstoff gegen Osteoporose aufgrund der Ähnlichkeit zwischen Strontium und Calcium einfach zu realisieren. Eine Herausforderung ist dabei die Konzentration von Strontium in der Schicht so einzustellen, dass auch genügend Strontiumionen im späteren Anwendungsfall wieder herausgelöst und biologisch wirksam werden können. Um dies umfassend zu charakterisieren (auch im Zellversuch) ist es einfacher mechanistische Studien zunächst an flachen Substraten durchzuführen um diese dann auf die porösen Formkörper zu übertragen.

⁸physiologische Kochsalzlösung gepuffert mit TRIS

⁹phosphatgepufferte Salzlösung mit 137 mmol Natriumchlorid, 2,7 mmol Kaliumchlorid und 12 mmol Phosphat in Form von HPO_4^{2-} und H_2PO_4

¹⁰Dulbeccos modiefied Eagle's Medium - ist ein standardisiertes Nährmedium für die Zellkultur, was anorganische Salze (u. a. CaCl_2 und $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aber auch Glucose, Aminosäuren und Vitamine enthält

Tabelle 2.5: Ausgewählte Studien zur Elektrodeposition von substituiertem Hydroxylapatit

Ion	Methode	Eigenschaften der Beschichtung	Wirkung in vitro und in vivo	Ref.
einzelne Substituenten				
Sr ²⁺	galvanostatisch 60 °C, t_{on}/t_{off} : 1 min/2 min; -15 mA/cm ² , H ₂ O ₂ -Zusatz, WB: 1000 °C, 15 h	gepulst; nach WB: HAP und β -TCP; kugelige Kristallite, poröse Schicht	keine Angabe	[126]
Sr ²⁺	potentiostatisch; 60 °C, 1 h	-2,5 V, Brushit, 15-35 μ m dicke Schicht, flockige Kristallite (5 % Substitution), lamellare Kristallite (10 % Substitution)	erhöhte Osteoblastproliferation, in vivo: erhöhte Knochenbildung, bessere Anbindung zum umliegenden Knochen als das unbeschichtete Implantat	[130]
Sr ²⁺	galvanostatisch 90 °C, t_{on}/t_{off} : 1 min/1 min, -5-20 mA/cm ²	gepulst; 5 mA/cm ² : facettierte Kristallite Monetit (CaHPO ₄); 20 mA/cm ² : nadelige Kristallite HAP	Proliferation der Osteonblasten erhöht, erhöhte Differenzierung im Vergleich zum nicht substituierten HAP	[131]
Zn ²⁺	potentiostatisch; -3 V, 85 °C, 30 min	nm-skalige nadelige Struktur, Strukturen werden kleiner mit Zn-Substitution	in vivo: fördert Bildung von neuem Knorpelgewebe, Effekt der Substitution nicht sehr deutlich	[133]
Cu ²⁺	galvanostatisch gepulst; 22,5-67,5 s/22,5-67,5 s, -6,25 bis -10 mA/cm ²	nm-skalige nadelige Struktur	keine Angabe	[118]
Substitution mit zwei oder mehr Ionen				
Sr ²⁺ Ag ²⁺	galvanostatisch; -0,9 mA/cm ² , 25 min, WB: 250 °C, 2 h	65 °C, nadelige HAP-Schicht, (002)-Orientierung, Benetzbarkeit erhöht im Vergleich zu unbeschichtetem Ti-Substrat	antibakterielle Wirkung; Proliferation, Anhaftung, Differenzierung von Osteoblasten erhöht	[135]
Sr ²⁺ Cu ²⁺ Zn ²⁺	galvanostatisch 65 °C, t_{on}/t_{off} : je 1-4 s, -1 mA/cm ² , 12 h	gepulst; flockenartige HAP-Kristallite, teilweise Agglomerate, 27-29 μ m dicke Schicht	antibakterielle Wirkung, fördert Wachstum und Proliferation von Osteoblasten; verbesserte Zelladhäsion	[136]
Sr ²⁺ Cu ²⁺	galvanostatisch; -0,85 mA/cm ² , 30 min, WB: 300 °C, 2 h	65 °C, nadelige Schicht, (002)-Orientierung, Haftfestigkeit und Benetzbarkeit mit Sr+Cu-Substitution erhöht	antimikrobielle Wirkung nur < 91 %, Stimulation der osteogenen Differenzierung von Osteoblasten	[134]
Sr ²⁺ F ⁻	galvanostatisch; -0,95 mA/cm ² , 40 min	60 °C, nadeliger Ca-defizitärer HAP, (002)-Orientierung, schlechtere Löslichkeit als ohne Sr+F-Substitution	Osteoblasten-Adhäsion verbessert, Proliferationsrate auf SrF-HAP höher als auf HAP	[137]

3 MATERIALIEN UND METHODEN

3.1 PULVERMETALLURGISCHE HERSTELLUNG KOMPAKTER UND PORÖSER PROBEN

3.1.1 MAHLEN DES PULVERS

Als Ausgangsmaterial diente kommerziell erhältliches Ti-45Nb Stangenmaterial (\varnothing 15 mm) von der Firma ATI specialty & components (USA). Die Stangen wurden bei der Firma TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG (Bitterfeld) mit dem ELGA-Verfahren verdüst. Dies ist ein tiegelfreier Inertgasprozess, bei dem der zu verdüsende Werkstoff als Elektrode in Stangenform in einer ringförmigen Spule induktiv erhitzt und oberflächlich aufgeschmolzen wird. Um ein gleichmäßiges Aufschmelzen zu gewährleisten, befindet sich die Elektrode in ständiger Rotation. Die entstehenden Schmelztropfen fallen durch eine Ringdüse, werden zerstäubt und erstarren [75]. Die so erzeugten Pulverpartikel sind sphärisch. Es wurden zwei Fraktionen von Pulvern mit unterschiedlichen Pulverpartikelgrößenverteilungen abgesiebt: $<45\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$. Im Folgenden werden diese jeweils als Fraktion 45 oder 250 bezeichnet.

Werden die Verdichtungsvorgänge in Pulver bei Druckanwendung betrachtet (unter Vernachlässigung der Reibung zwischen Pulver und Matrizenwand), finden mit steigendem Druck zunächst Dreh- und Umordnungsvorgänge der Teilchen statt, die zum Einstürzen von Brücken und dem Ausfüllen von Hohlräumen führen. Die Teilchenkontakte vergrößern sich durch plastische Verformung, es werden durch mechanisches Verhaken Pulverteilchenaggregate gebildet und die Teilchen werden kaltverfestigt [139]. Dieses mechanische Verhaken geschieht über eine Schubdeformation von Oberflächenbereichen, die durch asymmetrisch angreifende Kräfte ausgelöst wird [140]. Deshalb lassen sich unregelmäßig geformte Pulverteilchen leichter zu einem festen Pressling verdichten als sphärische Pulver [139].

Durch Mahlen in einer Planetenkugelmühle wurde versucht, einen Teil des gasverdüsteten sphärischen Pulvers in eine unregelmäßige Form zu überführen. Beim Zusammenstoß der Pulverpartikel mit den Mahlkugeln werden die Partikel abhängig vom Mahlenergieeintrag verformt. Ab einem Schwellwert kommt es zum Aufbrechen der Pulverpartikel und zum gegenseitigen Kaltverschweißen. Dieser Prozess wird mehrfach wiederholt und es entstehen im Verlauf des Vorgangs neue Partikel mit einem neuen deutlich feineren Gefüge. Dabei erhöht sich die Zahl der Defekte (z. B. Leerstellen, Versetzungen, Korngrenzen) im Gefüge deutlich und die Partikel werden kaltverfestigt. Ziel des Mahlprozesses dieser Arbeit war es mit geringen Mahlenergien nur die Oberfläche der Pulverpartikel aufzubrechen und damit eine unregelmäßige Pulverform zu generieren.

Ein Teil der Pulverfraktionen 45 und 250 wurde jeweils einem Mahlprozess in Argonatmosphäre ($\text{H}_2\text{O} < 0,5\text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0,5\text{ ppm}$) unterzogen. Die Pulver wurden in einer Planetenkugelmühle

PM Retsch 400 für 10 h bzw. 20 h bei unterschiedlichen Drehgeschwindigkeiten gemahlen. Eine Prinzipskizze der Planetenkugelmühle PM Retsch 400 ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Kugel-zu-Pulver-Verhältnis betrug 20:1. Die Mahlung wurde aller 15 Minuten für 15 Minuten unterbrochen um dem System Zeit zum Abkühlen zu geben. Es sollte die β -Transustemperatur nicht überschritten und damit auch keine Phasenumwandlung initiiert werden um die reine β -Phase der Pulver zu erhalten. Es wurden Mahlbecher aus X210Cr12 und Mahlkugeln (\varnothing 8 mm) aus C15 Stahl verwendet. Außerdem wurden 2 Ma.-% NaCl als Mahlhilfsmittel verwendet. Das Ti-45Nb-Pulver ist sehr duktil und wird ohne den NaCl-Zusatz an die Wand des Mahlbechers platziert. Mit unterschiedlichen Energieeinträgen wurden 4 unterschiedliche Chargen Pulver hergestellt. Die Mahlenergie wurde nach dem Model von Burgio et al. [141] unter Verwendung der geometrischen Parameter der Planetenkugelmühle PM 400 berechnet: der Radius des Sonnenrades ($R_p=0,15$ m) und dem Drehzahlverhältnis des Sonnenrades relativ zu dem des Mahlbechers 1:-2.

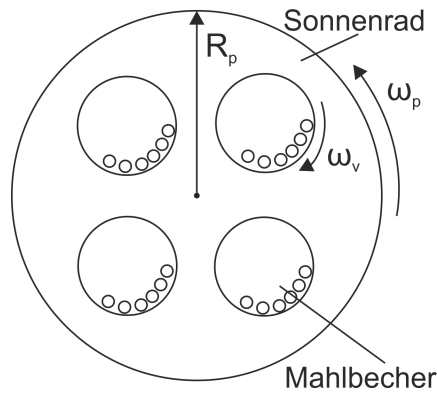


Abbildung 3.1: Prinzipskizze einer Retsch PM 400 Planetenkugelmühle

Die relative Aufprallgeschwindigkeit einer Kugel v_b berechnet sich nach Gleichung 3.1.

$$v_b = K_b \cdot \omega_p \cdot R_p \quad (3.1)$$

$K_b = 0,9$ für Kugeln mit \varnothing 10 mm [142], ω_p ...Winkelgeschwindigkeit des Sonnenrades, R_p ...Radius des Sonnenrades

Der freiwerdende Energiebetrag beim Aufprall einer Kugel ΔE_b wird abgeschätzt durch Gleichung 3.2.

$$\Delta E_b = K_a \cdot \frac{1}{2} \cdot m_b \cdot v_b^2 \quad (3.2)$$

$K_a = 1$ für die Annahme eines perfekt elastischen Stoßes [142], m_b ist die Masse einer Kugel und beträgt 3,5 g.

Gleichung 3.1 in Gleichung 3.2 eingesetzt:

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} \cdot K_a \cdot K_b^2 \cdot m_b \cdot \omega_p^2 \cdot R_p^2 \quad (3.3)$$

Die Kollisionsfrequenz einer Kugel f_b ist nach Burgio et al. [141] gegeben durch:

$$f_b = K(\omega_p - \omega_v) \quad (3.4)$$

$K = 1,5$ für Kugeln mit \varnothing 8-10 mm [143]

$$\omega_v = -2 \cdot \omega_p \quad (3.5)$$

Gleichung 3.5 ergibt sich aus dem Drehzahlverhältnis des Sonnenrades und des Mahlbechers. Wird Gleichung 3.5 in Gleichung 3.4 eingesetzt, ergibt sich Gleichung 3.6.

$$f_b = 4,5 \cdot \omega_p \quad (3.6)$$

Die Leistung P , die von der Mühle an das System übertragen wird, berücksichtigt neben dem Füllfaktor ϕ_b ($\phi_b = 1$ bei Füllgraden $< 30\%$ [141]) auch die Anzahl der Kugeln $N_b = 114$:

$$P = \phi_b \cdot \Delta E_b \cdot N_b \cdot f_b \quad (3.7)$$

Die Mahlenergie E_M in kWh/g berechnet sich nun aus der Mahlleistung P , multipliziert mit der Mahldauer t , bezogen auf die Masse des Pulvers m_p .

$$E = \frac{P \cdot t}{m_p} \quad (3.8)$$

Die unterschiedlich gemahlten Pulverchargen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In Abschnitt 4.1 erfolgt die morphologische und gefügeanalytische Charakterisierung der erhaltenen Pulver.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Mahlparameter; das Kugel-zu-Pulver-Verhältnis betrug in allen Chargen 20:1, Mahlzusatz 2 Ma.-% NaCl, Intervallmodus 15 min/15 min

Fraktion	Drehzahl in min^{-1}	Zeit in h	Pulvereinwaage in g	Mahlenergie in kWh g^{-1}
250	100	10	20	9
250	125	10	10	37
250	250	10	20	147
45	250	10	20	147
250	250	20	20	294

3.1.2 PULVERKOMPAKTIERUNG DURCH HEIßPRESSEN

Die gasverdünsten und zusätzlich gemahlten Pulverchargen wurden in einer Heißpresse der Firma Weber Pressen heißgepresst. In Abbildung 3.2 ist ein Blick in die Presskammer der Heißpresse gezeigt. Die Matrize, die auf der Matrizenhalterung sitzt, und der Ober- und Unterstempel werden vor dem Versuch zur Schmierung mit Bornitrid eingesprüht und um ein Versintern des Pulvers mit den Werkzeugen zu verhindern. Die Matrize wird induktiv über die Heizspule erwärmt. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, was in die Matrize eingeführt wird. Die Probenkammer der Presse wurde vor dem Pressen evakuiert und anschließend mit Argon geflutet (500 mbar). Für die Herstellung kompakter Proben ohne Platzhalterphase wurden 3,5 g Ti-45Nb Pulver in eine INCONEL 718 Matrize (\varnothing 10 mm) eingefüllt und bei 600 °C für 30 min mit einem Pressdruck von 700 MPa gepresst. Nach dem Heißpressvorgang wird der

Pressling mit einer Höhe von 6 mm und einem Durchmesser von 10 mm durch die Aufwärtsbewegung des Unterstempels aus der Matrize ausgestoßen. Der Niederhalter verhindert, dass die Matrize beim Ausstoßvorgang mit angehoben wird.

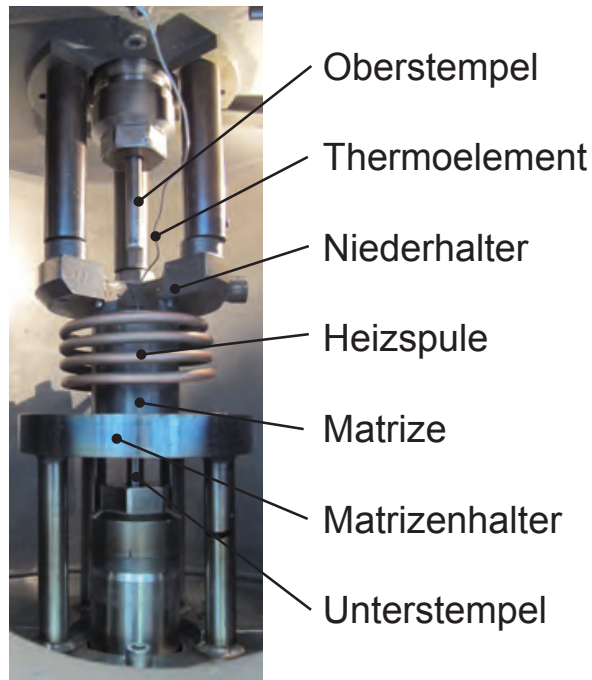


Abbildung 3.2: Aufbau der Werkzeuge in der Heißpresskammer

Für die Herstellung von porösen Proben mit einer Porengröße von 125-300 µm und Porositätsanteilen von 30 bis 70 % wurde zunächst Natriumchloridpulver auf 125-300 µm gesiebt. Das Legierungspulver wurde dann mit der gewünschten Menge NaCl-Pulver in einer Schüttelmühle (Fa. Spex) mit einer Frequenz von 5 Hz für 15 min gemischt und anschließend in die Matrize gefüllt. Zur Bestimmung der benötigten Masse NaCl-Pulver wird zunächst das Gesamtvolumen V_{geo} der zu pressenden zylindrischen Probe errechnet.

$$V_{geo} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (3.9)$$

Die Masse des einzuwiegenden Legierungspulvers m_p und des NaCl-Pulvers m_{NaCl} bestimmt sich dann nach Gleichung 3.10 und 3.11, wobei $a_{Pulver} + a_{NaCl} = 1$. Die Dichten von NaCl und Ti-45Nb¹ betragen: $\rho_{NaCl}=2,17 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Ti-45Nb}=5,74 \text{ g/cm}^3$.

$$m_p = V_{geo} \cdot a_{Pulver} \cdot \rho_{Ti-45Nb} \quad (3.10)$$

$$m_{NaCl} = V_{geo} \cdot a_{NaCl} \cdot \rho_{NaCl} \quad (3.11)$$

Der Pressvorgang erfolgt analog dem für kompakte Proben beschriebenen Vorgang. Die NaCl-Platzhalterphase wird bei 80 °C in einem Wasserbad herausgelöst. Um das vollständige Auswaschen zu gewährleisten, wird das Wasser drei mal nach jeweils einer Stunde gewechselt.

¹Quelle: NaCl: Handbook of Chemistry and Physics, 84. Edition 2003-2004, CRC Press; Ti-45Nb: im Rahmen dieser Arbeit pyknometrisch bestimmt.

3.2 CHEMISCHE ANALYSE

Die chemische Zusammensetzung der nach dem EIGA-Verfahren hergestellten Legierungspulverchargen sowie die zusätzlich gemahlene Pulvercharge wurden mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) mit einer ICP-OES iCAP 6500 Duo View Anlage der Firma Thermo Fisher Scientific bestimmt. Nichtmetallische Verunreinigungen, wie z. B. der Sauerstoffgehalt der Legierungspulver und der heißgepressten Proben wurde mittels Trägergasheißextraktion unter Verwendung des Analysators LECO TC-436DR bestimmt. Die heißgepressten Proben wurden dazu vor der Messung mit einer Lösung aus 4 HNO₃ und 1 HF gebeizt, um die native Oxidhaut zu entfernen und unter Argon 4.8 gelagert. Alle Analyseergebnisse resultieren aus einer Dreifachbestimmung.

3.3 METALLOGRAPHISCHE PRÄPARATION

Die Legierungspulver, die ohne Platzhalterphase kompaktiert wurden, wurden in dem kupferhaltigen Einbettmittel ProbeMet (Firma Buehler) in einer Warmeinbettpresse (ebenfalls Firma Buehler) eingebettet. Für die Legierungspulver und die porösen Proben kam das kaltaushärtende Harz-Härter-System Specifix 20 zum Einsatz, was mit Unterdruck in die Proben infiltriert wurde. Für die lichtmikroskopische bzw. elektronenmikroskopische Gefügecharakterisierung wurden die Proben mit SiC-Nassschleifpapier der Körnungen P800, P1200, P2500 und P4000 geschliffen. Anschließend erfolgte eine Politur mit OP-S Suspension, einem SiO₂-Abrasiva-haltigen (0,04 µm) Poliermittel der Firma Struers für mindestens 15 Minuten, um zu gewährleisten, dass alle Deformationsschichten, die durch die Präparation entstanden sind, entfernt wurden. Die anschließende Reinigung der Proben erfolgte im Ultraschallbad in Ethanol und mit spülmittelgetränkter Watte.

Die für die elektrochemische Abscheidung und für die Zellstudien vorgesehenen Proben wurden bis zu einer Körnung von P1200 geschliffen. Dies stellt einen Kompromiss dar zwischen planarer Oberfläche, die notwendig ist für in-vitro Versuche, und der technisch relevanten Oberflächenrauigkeit, die eine gute Verankerung mit Knochengewebe erlaubt.

3.4 STRUKTUR- UND GEFÜGECHARAKTERISIERUNG

3.4.1 RÖNTGENANALYTIK

Die Phasenanalyse erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) an einer Durchstrahlungsanlage STOE Stadi P in Bragg-Brentano-Geometrie, ausgestattet mit einem Mythen K Detektor. Die Proben wurden dazu mit SiC-Schleifpapier der Körnung P1200 von beiden Seiten auf eine Dicke <100 µm gedünnt. Die Diffraktogramme dienen zur Bestimmung der vorhandenen Phasen im Gefüge der metastabilen β-Ti-45Nb-Legierung. Die Messparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Mittels Rietveldverfeinerung der einzelnen Röntgendiffraktogramme bestimmte Dr. I. Lindemann (Abteilung Chemie komplexer Materialien des IFW Dresden) die Gitterparameter und Anteile der enthaltenen Phasen mit dem Programm Fullprof [144]. Dabei wird ein Diffraktogramm anhand der jeweiligen Strukturmodelle berechnet, das durch die Methode der kleinsten Quadrate dem experimentell ermittelten Diffraktogramm angenähert wird. Die metastabile β-Ti-Nb-Legierung kristallisiert kubischraumzentriert in der Raumgruppe 229 (Im-3m). α-Titan liegt in hexagonaler Struktur entsprechend Raumgruppe 194 (P6₃/mmc) vor. Die einzelnen Atompositionen wurden der Literatur entnommen [145, 146].

Tabelle 3.2: Messparameter Röntgendiffraktometrie Pulver und gepresste Proben

Strahlung	Mo-K α_1 $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$
Winkelbereich	10° - 60°
Schrittweite	0,5°
Messzeit pro Schritt	120 s
Probenrotation	an

3.4.2 PARTIKELGRÖßENANALYSE DER LEGIERUNGSPULVER

Die Partikelgrößenverteilungen der Pulverchargen (gasverdüst, sowie gemahlen) wurden mittels Laserbeugung an einer LA-960 (Horiba) Anlage bestimmt. Dabei werden die Pulverpartikel in Wasser mittels Ultraschall dispergiert, um eventuelle Pulveragglomerate aufzutrennen. Das Messprinzip beruht darauf, dass Teilchen Licht abhängig von ihrer Größe unterschiedlich beugen (Fraunhofer Beugung). Große Partikel beugen den einfallenden Strahl mit hoher Intensität bei kleinen Winkeln, kleine Partikel mit niedrigerer Intensität bei großen Messwinkeln. Mit der Auswertung der Streulichtdaten können dann die Durchmesser der als Kugelequivalent angenommenen Pulverpartikel als Summen- oder kummulative Häufigkeit gewichtet nach Anzahl, Fläche oder Volumen der Partikel aufgetragen werden. In der vorliegenden Arbeit wird die volumengewichtete Auswertung diskutiert. Neben der Verteilungsfunktion können die Durchmesser d_{10} , d_{50} oder d_{90} angegeben werden. Der d_{50} beschreibt dabei die mittlere Partikelgröße, 50 % der Teilchen sind kleiner als der angegebene Wert. Analog gilt dies für den d_{10} und d_{90} , die Aussagen über die kleinsten und größten Partikel der Probe liefern.

3.4.3 ELEKTRONENMIKROSKOPIE

Für die elektronenmikroskopische Bildgebung kam ein Rasterelektronenmikroskop (REM) Leo Gemini 1530 der Firma Zeiss zur Anwendung. Es wurden Aufnahmen im Sekundärelektronen- (SE) und Rückstreuielektronenkontrast (BSE) gemacht. Bei den metallographischen Schliffen wurde mit Beschleunigungsspannungen von 10-20 kV und einem Arbeitsabstand von 8-13 mm gearbeitet. Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung wurden mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Diese dient, im Gegensatz zur chemischen Analyse, der orts aufgelösten Ermittlung von Phasenzusammensetzungen und von chemischen Inhomogenitäten im Gefüge, z. B. Seigerungen. Es kam ein X-Flash SSD-Detektor der Firma Bruker zum Einsatz.

Mittels Rückstreuielektronenbeugung (EBSD) wurden Informationen über die Korngröße und deren Verteilung im Gefüge gewonnen. Die Messungen wurden von Dipl.-Ing. Stefan Pilz (Abteilung Chemie komplexer Materialien des IFW Dresden) durchgeführt. Die Korngrößen werden als äquivalente Kreisdurchmesser angegeben. Für die Messung wird die präparierte Probe in einem Winkel von 70° relativ zur Richtung des Strahleinfalls verkippt. Der Abstand zum Detektor betrug 16 mm und es wurden stets 5-6 Reflexe ausgewertet. Die im Folgenden abgebildeten EBSD-Karten sind in Richtung der Oberflächennormalen orientiert und mit dem Bandkontrast überlagert. Der Bandkontrast drückt das Maß der Gitterstörung aus und gibt somit Informationen über die Versetzungsdichte im Gefüge. Bereiche mit hoher Versetzungsdichte erscheinen dunkel, Bereiche mit niedriger Versetzungsdichte dagegen hell. Für die Auswertung wurden Großwinkelkorngrenzen mit mindestens 10° Misorientierungswinkel angenommen. Körner mit weniger als 3 Pixeln wurden vernachlässigt. Es kann dabei z. B. die anzahl- oder flächengewichtete Korngröße diskutiert werden, deren Werte stark voneinander abweichen können. In der vorliegenden Arbeit wird jeweils die flächengewichtete Korngröße diskutiert. Für die Auswirkung der Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften ist nicht die Anzahl von z. B. Körnern

unter 10 µm entscheidend, sondern welchen Anteil diese in der betrachteten Fläche (und damit auch im Volumen) ausmachen.

Zur Bestimmung von Fremdphasen mit Kristallitgrößen im Nanometerbereich, die nur einen geringen Anteil des Gefüges ausmachen (<1 Vol.-%), sind XRD und EBSD wenig hilfreich. Dafür wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen durchgeführt. Die dafür notwendigen Lamellen mit Dicken <100 nm wurden mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB - FEI Helios NanoLab 600i) aus dem Schliff der Probe herausgetrennt und diese nach dem Dünnen mittels Ar-Ionen in einem PIPS II System der Firma GATAN in einem FEI TECNAI T20 Mikroskop (LaB₆-Filament) untersucht. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gearbeitet. Die Untersuchungen übernahm Frau Christine Damm vom IFW Dresden, Institut für Metallische Werkstoffe.

3.4.4 RÖNTGEN-COMPUTERTOMOGRAPHIE (X-CT)

Das Prinzip der Röntgentomographie basiert auf der Radiographie und damit auf dem Lambert-Beer Gesetz. Dieses beschreibt die Abschwächung der Intensität einer Strahlung mit der Intensität I_0 beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium mit der Dicke d , abhängig von der Art des Stoffes. Dabei ist I die Intensität des transmittierten Strahles und μ der lineare Schwächungskoeffizient, der von der Art des Stoffes und dessen Dichte abhängig ist. Daher wird in der Praxis der Massenschwächungskoeffizient μ/ρ entsprechend Gleichung 3.13 oft bevorzugt, da er in einem weiten Energiebereich fast konstant ist.

$$I = I_0 \exp(-\mu \cdot d) \quad (3.12)$$

$$I = I_0 \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot d\right) \quad (3.13)$$

Dieses sogenannte Schwächungsgesetz erklärt den Kontrast, der entsteht wenn das abzubildende Objekt mit Röntgenstrahlung durchleuchtet und auf einem Röntgendetektor abgebildet wird. Die vereinfachte Form in Gleichung 3.12 geht davon aus, dass μ entlang der Durchstrahlungslänge konstant ist. Dies trifft aber meist nicht zu. Die Schwächung von Röntgenstrahlung erfolgt nach Gleichung 3.14 als Integral entlang der durchstrahlten Länge wobei μ abhängig von Ort und Zeit sein kann.

$$I = I_0 \exp\left(-\int_{x=0}^d \mu(x) dx\right) \quad (3.14)$$

Die transmittierte Strahlung wird auf dem Detektor zweidimensional aufgelöst. Die Informationen des dreidimensionalen Objektes werden somit in eine Ebene projiziert und das macht die Auswertung bestimmter Artefakte im Objekt (z. B. Poren) entlang der Dicke schwierig, da sich diese überlagern. Bei der Computer-Tomographie (CT) werden Absorptionsprofile des rotierenden Objektes nach jedem Winkelschritt aufgenommen (vgl. Abbildung 3.3). Anhand derer kann die dreidimensionale Verteilung des Schwächungskoeffizienten computergestützt zum Volumen rekonstruiert werden. Diese Untersuchung des Objektes ist vollkommen zerstörungsfrei. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Nanotom m Anlage der Firma General Electrics (GE, Wunstorf) mit einer Wolfram-Anode verwendet. Die Proben wurden auf einen abgewinkelten Stab aufgeklebt um Kegelstrahlartefakte zu vermeiden. Pro Probe wurden 900-1200 Bilder (120-125 kV, 100 µA) über den Winkelbereich von 360° mit einer Belichtungszeit von 1-1,5 s

aufgenommen. Die Rekonstruktion der 3D-Volumendaten erfolgte mit Hilfe der aufgenommenen 2D-Absorptionsbilder und der GE-Software „phoenix datos x2.2“ mit einer Voxelgröße von 10-20 µm. Die Auswertung der Volumendatensätze wurde mit dem Programm „VG-Studio“ der Firma Volumegraphics realisiert.

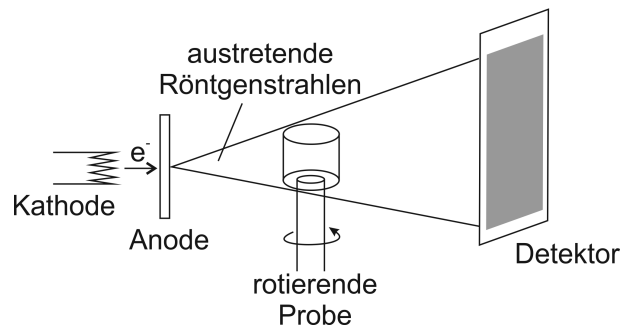


Abbildung 3.3: Prinzipskizze der Computer-Tomographie mit Röntgenstrahlen

Untersucht wurden exemplarisch je eine Probe mit 30 % Porosität aus dem Pulver der Fraktion 250 in gasverdüstern und gemahlenem Zustand in zylindrischer Geometrie ($\varnothing=10$ mm, $h=10$ mm), je eine makroporöse Probe mit 30, 40, 50 und 60 % Porosität aus dem Legierungspulver der Fraktion 45 in eckiger Geometrie (5x5x10 mm), die durch Drahterosion aus Presslingen mit einem Durchmesser von 20 mm erhalten wurden (Probenhöhe wurde beibehalten). Zudem wurde eine Probe mit 50 % Porosität aus dem Legierungspulver der Fraktion 45 nach verschiedenen Stauchungen im unterbrochenen Druckversuch untersucht.

3.4.5 DICHTEBESTIMMUNG

ARCHIMEDISCHES PRINZIP

Die Dichte eines Festkörpers wird mit Hilfe einer Flüssigkeit bekannter Dichte (meist destilliertes Wasser oder Ethanol) bestimmt. Dazu wird die Masse der Probe zunächst an Luft bestimmt (m_A), dann in der Hilfsflüssigkeit (m_L). Mit den beiden Massen und der Dichte der Hilfsflüssigkeit bei gegebener Temperatur ρ_0 errechnet sich die Dichte des Festkörpers nach Gleichung 3.15.

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_A}{m_A - m_L} \cdot \rho_0 \quad (3.15)$$

Diese Methode basiert auf dem Fakt, dass die Auftriebskraft eines Körpers in einer Flüssigkeit der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit entspricht. Sind in der Probe geschlossene Poren enthalten, kann mit Kenntnis der Reindichte des Materials ρ_{rein} der Anteil geschlossener Porosität bestimmt werden:

$$P_{\text{geschlossen}} = \frac{\rho_{\text{rein}} - \rho_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{rein}}} \cdot 100 \% \quad (3.16)$$

Der Anteil der offenen Porosität ist dann über die geometrische Dichte ρ^* der Probe bestimmbar. Dazu wird das Volumen der Probe aus den geometrischen Abmessungen bestimmt und durch die Probenmasse geteilt. Die offene Porosität ergibt sich dann nach Gleichung 3.17.

$$P_{\text{offen}} = P_{\text{gesamt}} - P_{\text{geschlossen}} \quad (3.17)$$

Der Nachteil der archimedischen Dichtemessung ist, dass die Messflüssigkeit in jede Pore eindringen muss. Es ist darauf zu achten, dass bei der Messung in Flüssigkeit an der Oberfläche der Probe oder an zur Oberfläche hin offenen Poren keine Gasblasen anhaften oder eingeschlossen werden, da diese die Auftriebskraft verändern. Dies ist vor allem bei den makroporösen Proben kritisch. Zudem muss die zu untersuchende Probe vor jeder erneuten Messung vollständig getrocknet sein. Es wurden nur die Dichte der heißgepressten Legierungsproben, die ohne Platzhalterphase hergestellt wurden, mittels des Archimedischen Prinzips bestimmt und die Ergebnisse mit den Werten der Heliumpyknometrie verglichen. Es wurde dabei der Mittelwert aus je drei Messungen gebildet.

HELIUM-PYKNOMETRIE

Diese Methode beruht auf der Verdrängung eines Messgases (Helium) durch die Probe. Es wirkt nur das Volumen des Feststoffes verdrängend. Offenes Porenvolumen kann, aufgrund des geringen Atomradius des Heliums, ungehindert mit Gas gefüllt werden. In Abbildung 3.4 ist das Messprinzip verdeutlicht.

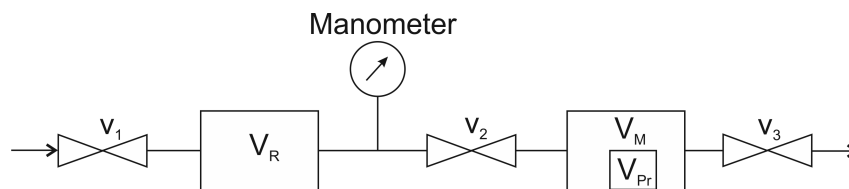


Abbildung 3.4: Prinzip eines Gaspyknometers

Durch ein Einlassventil v_1 strömt das Messgas in eine Referenzkammer mit Volumen V_R und die Probenkammer mit Volumen V_M , um alle Luft aus dem System zu spülen. Das Ventil vor der Probenkammer v_2 wird geschlossen. Das Messgas wird nun in die Referenzkammer geleitet, bis der Druck höher ist als der Atmosphärendruck (p_a). Das Ventil v_1 wird wieder verschlossen. Nach Öffnung von v_2 vor der Probenkammer expandiert das Gas und es kommt zum Druckabfall. Bei Druckkonstanz wird ein Gleichgewichtsdruck p_{ggw} registriert. Nach Ende des Messvorgangs wird das System über Ventil v_3 wieder auf Niveau des Umgebungsdrucks gebracht. Mit Hilfe des allgemeinen Gasgesetzes kann dann nach Gleichung 3.18 das Volumen der Probe V_{Pr} berechnet werden und mit der Masse dann die Dichte.

$$V_{Pr} = V_M - \frac{p_a}{p_a - p_{ggw}} \cdot V_R \quad (3.18)$$

In der vorliegenden Arbeit wurde mit einem Pyknomatic ATC Heliumpyknometer der Firma Porotec gearbeitet. Das Öffnen und Schließen der jeweiligen Ventile erfolgt an diesem Gerät nach dem gewählten Messprogramm. Es wurde jeweils der Mittelwert aus 5 Messungen gebildet. Untersucht wurden die heißgepressten Legierungsproben, die ohne Platzhalterphase hergestellt wurden und makroporöse Proben mit 30, 40, 50 und 60 % Porosität aus dem Legierungspulver der Fraktion 45 in eckiger Geometrie (5x5x10 mm), die durch Drahterosion aus Presslingen mit einem Durchmesser von 20 mm erhalten wurden.

3.5 MECHANISCHE CHARAKTERISIERUNG

3.5.1 DRUCKVERSUCH

Die mechanischen Eigenschaften der pulvermetallurgisch prozessierten Proben wurden bei Raumtemperatur im Druckversuch an einer Universalprüfmaschine INSTRON 5869 durchgeführt. Es wurde eine Kraftmessdose von 50 kN verwendet.

Die kompakten Proben, die ohne die Platzhalterphase hergestellt wurden, wurden im Druckversuch nach DIN 50106 getestet [83]. Es wurden 4 zylindrische Proben mit \varnothing 3 mm mittels Drahterosion aus einem Pressling mit \varnothing 10 mm herausgetrennt. Die Proben hatten eine Höhe von 6 mm. Die Seiten- und Stirnflächen wurden mit SiC-Schleifpapier der Körnung P1200 geschliffen und so die Wärmeeinflusszone, die aus dem Drahterodierprozess resultierte, entfernt. Aus den Druckspannungs-Stauchungs-Kurven wurde die $\sigma_{0,2}$ -Stauchgrenze bestimmt. Die Druckspannungs-Stauchungs-Kurven wurden mit der Maschinennachgiebigkeit der INSTRON 5869 Universalprüfmaschine korrigiert.

Die makroporösen Proben wurden zunächst hinsichtlich der Geometrie geprüft, die sie nach dem Heißpressen und der Platzhalterentfernung hatten (\varnothing 10 mm, Höhe 10 mm). Da die Proben immer wieder Ausbrüche an den Seiten zeigten, wurde dazu übergegangen, makroporöse Presslinge mit \varnothing 20 mm und Höhe 10 mm herzustellen und anschließend daraus 4 Quader mit Kantenlänge 5 mm zu erodieren. Die Probenhöhe wurde beibehalten, um ein nach Norm empfohlenes Seitenverhältnis von 1:2 zu gewährleisten. Alle Druckversuche wurden spätestens bei 50 % Stauchung gestoppt. Der E-Modul der Strukturen wurde aus dem Anstieg der quasi-elastischen Gerade der Kurven gewonnen.

3.5.2 E-MODULBESTIMMUNG MITTELS ULTRASCHALL

Der E-Modul der Proben, die ohne Platzhalterphase hergestellt wurden, wurde mittels Ultraschall im Impuls-Echo-Verfahren bestimmt. Dazu kam eine OLYMPUS Panametrics-NDT Sendeeinheit, Model 5900PR, zum Einsatz. Die Geschwindigkeit der Longitudinalwellen wurde mit einem Panametrics-NDT V2012 Vorlaufstreckenmesskopf mit einer Frequenz von 100 MHz gemessen. Die Geschwindigkeit der Transversal- oder Scherwellen wurde mit einem Panametrics-NDT V222-BC-RM Vorlaufstreckenmesskopf mit einer Frequenz von 20 MHz gemessen. Die Longitudinalwellen wurden mit Propylenglycol und die Transversalwellen mit Honig in die Probe eingekoppelt und anschließend die Zeit bis zum Rückwandecho gemessen. Aus dieser Laufzeit t_l und der Probendicke d errechnet sich die Geschwindigkeit der Schallwellen c_l . In Gleichung 3.19 ist dieser Zusammenhang für die Longitudinalwelle gezeigt.

$$c_l = \frac{2d}{t_l} \quad (3.19)$$

Mit der Dichte des Werkstoffes kann dann der E-Modul nach Gleichung 2.5 berechnet werden.

3.6 ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNG VON STRONTIUM-MODIFIZIERTEM HYDROXYLAPATIT

3.6.1 ELEKTROCHEMISCHE POLARISATIONSTUDIEN

Studien zur elektrochemischen Abscheidung von Hydroxylapatitverbindungen auf Ti-45Nb wurden zunächst an massiven Gussmaterialien mit planarer Oberfläche durchgeführt. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurden dann Untersuchungen an porösen Legierungsproben mit weniger definiertem komplexen Oberflächenzustand (= Elektrodenoberfläche) durchgeführt. Das stranggepresste Ti-45Nb-Ausgangsmaterial wurde mit einer SiC-Trennscheibe in einer Trennmaschine Accutom 50 der Firma Struers in ca. 1 mm dicke Scheiben gesägt. Die Scheiben wurden einseitig bis zu einer Körnung von P4000 geschliffen, was einer gemittelten Rautiefe R_z von $0,77 \pm 0,08 \mu\text{m}$ entspricht [147] und anschließend mit destilliertem Wasser und Ethanol abgespült und an Luft getrocknet. Für die elektrochemischen Messungen wurden die Proben in eine Halterung eingesetzt und mit einem PTFE-Ring abgedichtet, sodass die Fläche, die der Elektrolytlösung ausgesetzt ist $0,95 \text{ cm}^2$ beträgt (vgl. Abbildung 3.5). Für die Elektrolytlösung wurden die Salze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in destilliertem Wasser gelöst. Die verwendeten Konzentrationen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Der Elektrolyt weist bei 23°C einen pH-Wert ca. 5,2 auf. Die Messungen wurden in einer doppelwandigen elektrochemischen Zelle der Firma Sensortechnik Meinsberg durchgeführt, die an einen Thermostat angeschlossen wurde, um die Zelle zu temperieren. Es kam ein Potentiostat Solartron SI 1287 der Firma Ametek zum Einsatz. Dieser ist mit der Messzelle mit Dreielektrodenanordnung verbunden, wobei die zu untersuchende Probe die Arbeitselektrode war, Gegenelektrode ein Platinnetz und die Referenzelektrode eine Silber-Silberchlorid-Elektrode ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,197 \text{ V vs. SHE}$) waren. Die Elektrolytlösung wurde auf 60°C temperiert und mit einem Magnetrührer gerührt, um den ständigen Antransport von reaktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche zu gewährleisten.

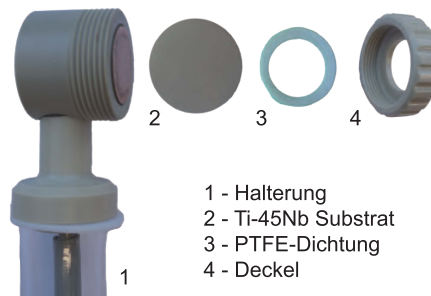


Abbildung 3.5: Probenhalterung für die elektrochemischen Messungen und die Abscheidung auf den ebenen Substraten, 1 - Halterung, 2 - Ti-45Nb Substrat $\varnothing = 15 \text{ mm}$, 3 - PTFE-Dichtung, 4 - Deckel mit Öffnung $\varnothing = 11 \text{ mm}$

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der verwendeten Elektrolytlösungen

Elektrolyt-lösung	$c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ in mol/L	$c((\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4))$ in mol/L	$c(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$ in mol/L	Sr/(Ca+Sr)	(Ca+Sr)/P	pH-Wert
Sr0	0,00167	0,001	-	0	1,67	5,15
Sr10	0,001503	0,001	0,000167	0,1	1,67	5,15
Sr50	0,000835	0,001	0,000835	0,5	1,67	5,15
Sr100	-	0,001	0,00167	1	1,67	5,16

Zur elektrochemischen Charakterisierung des Systems wurden zyklische potentiodynamische Polarisationsmessungen durchgeführt. Dabei wird an der Arbeitselektrode ein dreieckförmiger

Potential-Zeit-Verlauf angelegt und das resultierende Stromdichte-Potential-Diagramm aufgezeichnet. Damit können Aussagen zu thermodynamischen und kinetischen Informationen über die Redoxprozesse gelöst oder auf der Elektrode adsorbierter Substanzen gewonnen werden. Eine Stromänderung ist dabei gleichbedeutend mit der elektrochemischen Umsetzung von Stoffen in der Elektrolytlösung. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit bei der Aufnahme der Stromdichte-Potential-Diagramme betrug 1 mV/s. Es wurde zunächst das Ruhepotential E_R für eine Stunde gemessen. Danach wurde vom Ruhepotential aus in negative Richtung polarisiert bis zu einem Potential von -2 V vs. Ag/AgCl, anschließend wurde mit positivem Vorschub zurück zum initialen Ruhepotential polarisiert. Der nach einer Stunde gemessene E_R -Wert, der Start- und Ende der Messung darstellt, ist im jeweiligen Stromdichte-Potential-Diagramm gekennzeichnet. Basierend auf den gemessenen Stromdichte-Potential-Kurven wurden kathodische Potentiale für eine potentiostatische Abscheidung gewählt. Jede elektrochemische Messung wurde mindestens 3 mal wiederholt, um ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

3.6.2 ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNG

In einem ersten Schritt wurden potentiostatische Abscheidetests zum Erhalt kompakter HAP-Schichten durchgeführt. Im Hinblick auf die spätere Abscheidung auf porösen Materialien, die eine technisch bedingte Rauheit aufweisen, wurden die Substrate für die elektrochemische Abscheidung nur bis zu einer Körnung von P1200 geschliffen, was einer gemittelten Rautiefe R_z von $7,96 \pm 0,3 \mu\text{m}$ entspricht. Nach der außenstromlosen Ruhepotentialmessung für 10 min erfolgte ein Potentialsprung zum ausgewählten kathodischen Potentialwert. Dieses Potential wurde für 3 h konstant gehalten und der Stromverlauf aufgezeichnet.

Es wurden ebenso Untersuchungen zur galvanostatisch gepulsten Abscheidung durchgeführt. Im Hinblick auf die Beschichtung von komplex geformten Geometrien scheint diese Methode aussichtsreich, da zunächst durch den stromkontrollierten Abscheideprozess der Stoffumsatz erhöht wird und zudem durch die Unterbrechung des Stroms der Antransport von Ionen aus der Elektrolytlösung ermöglicht wird und damit auch die Beschichtung in den Poren. Bei einer potentiostatischen Abscheidung, bei der für mehrere Stunden ein konstantes Potential angelegt wird, ist es wahrscheinlich, dass nur die äußeren Bereiche der Probe beschichtet werden, und die schwerer zugänglichen Poren unbeschichtet bleiben. Für die gepulste galvanostatische Abscheidung wurde eine äußere kathodische Stromdichte nach folgendem Zeitschema angelegt (vgl. Abb. 3.6): Die Abscheidestromdichte $j_d = -15 \text{ mA/cm}^2$ wurde für $t_{on} = 20 \text{ s}$ angelegt, gefolgt von einer Pausenzeit $t_{off} = 30 \text{ s}$ in der das System außenstromlos gelassen wurde. Dieser Zyklus wurde 96 mal wiederholt, sodass die theoretisch fließende Ladungsmenge $28,8 \text{ C/cm}^2$ beträgt. Die aufgezeichneten Potentialantworten werden in Abschnitt 5.1.3 diskutiert. Das gewählte Abscheideschema basiert auf der Arbeit von Drevet und Co-Autoren [117], die -15 mA/cm^2 und $t_{on/off}$ Zeiten von 1 min/2 min verwendeten. Die $t_{on/off}$ Zeiten und die Zyklenzahl wurde basierend auf Vorarbeiten angepasst, da Drevet et al. eine höher konzentrierte Elektrolytlösung verwendeten. Der angelegte Strom wurde sowohl für die planaren als auch für die porösen Proben auf die geometrische Elektrodenoberfläche bezogen. Nach den elektrochemischen Tests wurden die beschichteten Substrate mit destilliertem Wasser abgespült und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet.

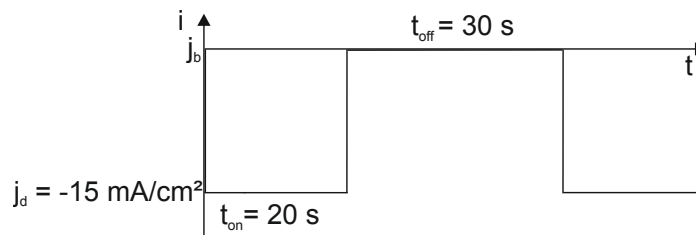


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des zeitlichen Stromdichteverlaufs während der galvanostatisch gepulsten Abscheidung

3.6.3 CHARAKTERISIERUNG DER ELEKTROCHEMISCH ABGESCHIEDENEN SCHICHTEN

PHASENANALYSE MITTELS XRD - BEUGUNG DURCH STREIFENDEN EINFALL

Die Phasenzusammensetzung der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten wurde mittels Röntgenbeugung durch streifendem Einfall an einem Phillips X'Pert Pro Dünnschichtdiffraktometer bestimmt. Dabei wurde die Probe auf einen Silicium-Waver aufgeklebt und unter einem Einfallswinkel von 2° gemessen. Die Phasenbestimmung erfolgte mit Hilfe der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) Datenbank des Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur (FIZ Karlsruhe). Bei der Röntgenbeugung durch streifenden Einfall werden sehr kleine Einstrahlwinkel des Röntgenstrahls (im Bereich $0,1$ bis 3°) gewählt, da bei steilen Einstrahlwinkeln die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen die Schichtdicke der zu untersuchenden abgeschiedenen Schichten um ein Vielfaches übersteigt. Das macht vor allem die Untersuchung von dünnen Schichten auf kristallinen Substraten schwierig, da der Primärstrahl die Schicht durchdringt, ohne ausreichend Beugungsintensität zu liefern. Es werden so überwiegend Beugungsinformationen aus dem Substrat gewonnen. Bei der Wahl eines sehr kleinen Einstrahlwinkels, werden wesentlich besser auswertbare und intensitätsreichere Diffraktogramme der Schichten gewonnen. Die Messparameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Messparameter Röntgendiffraktometrie Pulver und gepresste Proben

Strahlung	Cu-K α $\lambda = 1,541\,84\,\text{\AA}$
Winkelbereich	$15^\circ - 60^\circ$
Schrittweite	$0,02^\circ$
Messzeit pro Schritt	30 s

RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die Morphologie der abgeschiedenen Schichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (vgl. Abschnitt 3.4). Es wurde das in Abschnitt 3.4.3 bereits beschriebene Leo Gemini 1530 der Firma Zeiss verwendet. Die beschichteten Substrate wurden dazu mit Leitsilber elektrisch auf dem Probenhalter kontaktiert und in einer Sputter-Beschichtungsanlage Sputtercoater 108auto der Firma Cressington bei 20 mA und einem Argon-Druck von 0,5 mbar für 10 s mit Gold bedampft. Die entstehende Schicht ist nur wenige Nanometer dick und ist notwendig, um hochaufgelöste REM-Bilder der nichtleitfähigen Keramikschicht im SE-Kontrast (Inlens) aufzunehmen. Es wurde mit einem Arbeitsabstand von 5-8 mm gearbeitet bei einer Beschleunigungsspannung von 5-10 kV. Die laterale Verteilung von Calcium-, Phosphor-, Sauerstoff- und Strontiumspezies in der Schicht wurde mittels EDX ermittelt.

GLIMMENTLADUNGSSPEKTROSKOPIE

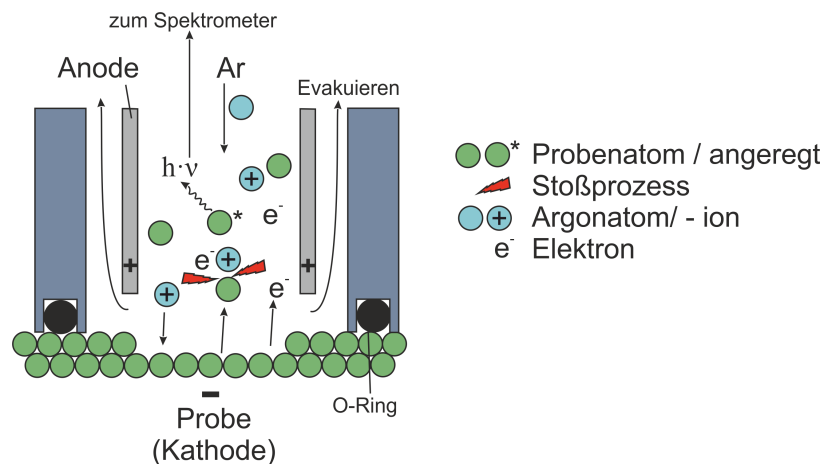


Abbildung 3.7: Funktionsprinzip der Glimmentladungsspektroskopie

Um die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten nicht nur lateral an der Oberfläche zu beurteilen, sondern um auch eine Tiefeninformation der Elementverteilung zu erhalten, ist die Glimmentladungsspektroskopie (GDOES - glow discharge optical emission spectroscopy) eine geeignete Analysemethode. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Glimmentladungsquelle besteht aus einer zylindrischen Hohlanode. Gegenüber dieser befindet sich die Probe, die leitend mit dem Kathodenblock verbunden ist und mittels O-Ring zur Umgebungsluft abgedichtet wird. Die Probenkammer wird evakuiert und anschließend mit Argon geflutet. Zwischen Anode und Probe wird eine Spannung angelegt. Es werden Elektronen aus der Kathodenoberfläche freigesetzt und zur Anode beschleunigt. Dabei geben sie ihre kinetische Energie beim Stoß mit Argon-Atomen ab. Als Folge der Stöße werden die Argon-Atome ionisiert und es entstehen wiederum freie Elektronen. Diese Art Lawineneffekt führt zum Anstieg der Ladungsträgerdichte; das Argongas wird leitend und es entsteht ein Plasma. Die Argonkationen werden Richtung negativ geladener Kathode (Probe) beschleunigt und schlagen dort aufgrund ihrer kinetischen Energie durch Impulsübertragung Atome aus der Probenoberfläche (Kathodenzerstäubung). Herausgelöste Einzelatome werden im Plasma durch Stöße mit Ionen und durch andere Wechselwirkungen angeregt. Die zur Relaxation nötigen Elektronenübergänge in den äußeren Schalen sind verbunden mit dem Aussenden von Photonen charakteristischer Wellenlänge, die in einem nachgeschalteten optischen Spektrometer analysiert werden. Während der zeitlichen Einwirkung der Glimmentladung auf die Probe entsteht ein mit der Zeit fortschreitender Abtrag des Werkstoffes. Durch die Messung der Elementintensitäten in Abhängigkeit der Sputterdauer kann ein sogenanntes Tiefenprofil erhalten werden. Der Vorteil gegenüber anderen Tiefenprofilanalysen ist, dass während des Analysevorgangs eine makroskopisch große Fläche zerstäubt wird ($>5\text{ mm}^2$) und eine um ca. 5 Größenordnungen größere Tiefenauflösung gegenüber der Lateralauflösung erzielt wird [148]. Das ist besonders bei der Charakterisierung von lateral inhomogenen Proben vorteilhaft, da das Messsignal die Eigenschaften der gesamten Analysefläche mittelt. In der vorliegenden Arbeit wurde eine GDA750-Anlage der Spectrumba Analytik GmbH verwendet. Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der Schichten wurde mit einer Hochfrequenzspannung von 500 V gearbeitet. Bei einem Argondruck von 2 hPa wurde eine Abtragsrate von ca. 100 nm/s erreicht. Es wurden Sputterkrater mit einem Durchmesser von 1 mm erzeugt. Die Intensitäts-Zeit-Kurven ausgewählter Elemente wurden mit Photovervielfacher-Röhren (PMTs) aufgezeichnet (vgl. Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Liste mittels GDOES analysierter Emissionslinien

Element	Wellenlänge
H	121,567 nm
O	130,217 nm
N	149,262 nm
P	178,280 nm
Nb	319,340 nm
Ti	337,279 nm
Ca	393,367 nm
Sr	421,552 nm

METALLIONEN-FREISETZUNG AUS DEN ELEKTROCHEMISCH ABGESCHIEDENEN SCHICHTEN

Es wurde zunächst der Calcium-, Phosphor und Strontium-Gehalt in den abgeschiedenen Schichten mittels ICP-OES bestimmt. Um zu beurteilen, ob Strontiumspezies aus den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten herausgelöst und somit biologisch wirksam werden können, wurden Auslagerungsversuche in synthetischer Körperflüssigkeit durchgeführt und die Lösungen anschließend analysiert. Die Metallionenfreisetzungsanalyse wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 10993-15 „Biologische Beurteilung von Medizinprodukten - Teil 15: Qualitativer und quantitativer Nachweis von Abbauprodukten aus Metallen und Legierungen“ ausgeführt. Als Auslagerungslösung wurde von einer Ringer Lösung² abgesehen. Eine derartige komplex konzentrierte und zusammengesetzte Lösung lässt die verlässliche Detektion von weiteren Ionen im Spurenkonzentrationsbereich nicht zu. Daher wurden die elektrochemisch beschichteten Proben, wie es die Norm vorschlägt, in einer wässrigen 150 mmol NaCl-Lösung (entspricht 0,9 % NaCl) bei 37 °C ausgelagert. Die Lösung wird mit Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) auf pH-Wert 7,6 gepuffert. Das Verhältnis von Probenoberfläche in (cm²) zum Volumen der Auslagerungslösung (in mL) soll laut Norm 1:1 betragen. Es wurden Auslagerungszeiten von einer Stunde, 4 Stunden, 24 Stunden, und 7 Tage (196 h) gewählt. Die Elementkonzentrationen von Calcium, Phosphor und Strontium in den Lösungen wurden dann nach den jeweiligen Auslagerungszeiten mit ICP-OES bestimmt. Unter diesen Auslagerungsbedingungen sind die Ionenfreisetzungsraten der Legierungssubstrate (Titan- und Niobionen) unterhalb der Quantifizierungsgrenze, also vernachlässigbar [25]. Pro Zeitpunkt wurden 3 Proben untersucht. Alle Arbeiten wurden unter der Leitung von Andrea Voß vom Team der Elementanalytik des Instituts für Komplexe Materialien durchgeführt.

IN VITRO TEST MIT HUMANEN MESENCHYMALEN STAMMZELLEN

Die Wirkung der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten auf zelluläre Prozesse wurde im in vitro Versuch mit humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSC) untersucht. Es handelt sich dabei um adulte, multipotente Stammzellen, die nach entsprechender Stimulation zu Osteoblasten differenzieren. Die Reaktion dieser Zellen auf die Implantatbeschichtung spielt eine entscheidende Rolle für den Knochenaufbau. Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden am Zentrum für Translationale Knochen-, Gelenk-, und Weichgewebeforschung der medizinischen Fakultät der Technischen Universität Dresden in der Arbeitsgruppe von Dr. Anja Lode

²eine simulierte Körperflüssigkeit (SBF), die angelehnt an das Blutplasma Kationen von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, sowie Anionen von Chlor, Bicarbonat, Phosphat und organischen Säuren enthält

durchgeführt. Es wurden hMSC verwendet, die aus dem nach einer Knochenmarkstransplantation übrig gebliebenen Knochenmark eines gesunden Spenders (Alter 37) isoliert und von der Medizinischen Klinik I des Universitätsklinikums Dresden (Prof. Bornhäuser) zur Verfügung gestellt wurden. Für die Verwendung der Zellen für Forschungszwecke liegt die Einwilligung des Spenders sowie ein positives Votum der Ethikkommission der TU Dresden vor (EK 262092009). Die Kultivierung erfolgte in Zellkulturmedium bestehend aus α -MEM (minimum essential medium) mit 9 % fetalem Kälberserum (FCS), 100 U/mL Penicillin, 100 μ g/mL Streptomycin und 1 % L-Glutamin (alle Bestandteile von Biochrom, Berlin). Zur Stimulation der osteogenen Differenzierung, d. h. zur Entwicklung der hMSC zu knochenbildenden Zellen (Osteoblasten), wurden dem Medium 0,1 μ mol Dexamethason, 50 μ mol Ascorbinsäure-2-phosphat und 5 mmol β -Glycerolphosphat (alle von Sigma) zugegeben.

Bei der indirekten Zellkultur wurden die Zellen nicht auf den Proben, sondern lediglich in Gegenwart der Freisetzungsprodukte kultiviert. Dazu wurden die elektrochemisch beschichteten Ti-45Nb-Proben sowie unbeschichtete Ti-45Nb-Referenzproben, die nur mit einer Körnung von P1200 geschliffen wurden, für 24 h in 1 mL Medium eingelegt. Gleichzeitig wurden die Zellen in 48 well-Zellkulturplatten mit einer Zelldichte von $8 \cdot 10^3$ Zellen/well ausgesät. Die Extrakte der Proben wurden erstmals 24 h nach der Aussaat auf die Zellen übertragen, anschließend wurde frisches Medium auf die Proben gegeben. Dieser Vorgang wurde alle 3 bis 4 Tage wiederholt, so dass die Zellen bis Tag 21 konstant den Freisetzungsprodukten der Proben ausgesetzt waren. Als Kontrolle diente Medium, was nicht in Kontakt mit Material war. Am Tag 1, 14 und 21 wurden jeweils 3 Proben zur Analyse entnommen.

Anhand der Aktivität der Lactatdehydrogenase (LDH), einem intrazellulären Enzym, wurde die Zahl der vitalen Zellen bestimmt. Außerdem wurde die Aktivität des Enzyms alkalische Phosphatase (ALP), welches als früher Marker der osteogenen Differenzierung angesehen wird, bestimmt. Die Zellen wurden zunächst lysiert, die Bestimmung der LDH-Aktivität im Lysat erfolgte colorimetrisch mit Hilfe des CytoTox 96 Non-Radioactive Cytotoxicity Assays der Firma Promeg. Mit Hilfe einer Kalibrierkurve bestehend aus einer Reihe definierter Zellzahlen wurde die LDH-Aktivität mit der Zellzahl korreliert. Die Bestimmung der ALP-Aktivität im Lysat erfolgte ebenfalls colorimetrisch über die Umsetzung von pNPP (para-Nitrophenylphosphat) zu pNp (para-Nitrophenol), das durch Zugabe von NaOH zu para-Nitrophenolat reagiert, dessen Gelbfärbung mittels Photospektrometrie quantifiziert werden kann. Die ALP-Aktivität wurde auf die jeweilige Probe ermittelte Zellzahl bezogen und wird als μ mol pNp/30 min/ 10^6 Zellen angegeben.

Für die direkte Kultur wurden die Proben vor der Besiedlung zunächst für 2 h in Zellkulturmedium eingelegt. Anschließend erfolgte die Besiedlung von je 3 elektrochemisch beschichteten und 3 unbeschichteten Ti-45Nb-Referenzproben mit $4 \cdot 10^4$ Zellen pro Probe. Nach 1, 7 und 14 Tagen Kultur erfolgte die Fixierung der Zellen auf den Substraten mit 3,7 % Formaldehyd in PBS (phosphatgepufferter Salzlösung). Zur mikroskopischen Beurteilung der Zellmorphologie erfolgte eine Färbung Zellkerne mit DAPI (4',6-Diamidin-2-phenylindol Dihydrochlorid, Invitrogen) und des Cytoskelletes (Aktin-Fasern) mit AlexaFluor® 488 Phalloidin (Invitrogen) gefolgt von einer fluoreszenzmikroskopischen Analyse (Keyence BZ-X700). Die Versuche sind angelehnt an die Arbeiten von Dr. Matthias Schumacher im Rahmen seiner Dissertation zu Sr-haltigen CaP-Zementen [138]. Für Details der Methoden sei daher auf diese Arbeit verwiesen.

4 PULVERMETALLURGISCHE KOMPAKTIERUNG OHNE UND MIT PLATZHALTERPHASE

Im Folgenden wird die pulvermetallurgische Herstellung von Proben aus Ti-45Nb ohne und mit Platzhalterphase diskutiert. Zunächst wurden die verschiedenen Chargen des gasverdüsteten Legierungspulvers und die daraus gemahlenden Chargen ohne Platzhalterphase verpresst. Ziel war dabei über eine geeignete Gefügeeinstellung und bestmögliche Partikelverzahnung maximale Druckfestigkeiten bei gleichzeitig niedrigem E-Modul zu erhalten. Anschließend wurden durch Heißpressen mit einer Platzhalterphase definierte Porenanteile in die Formkörper eingebracht und der Einfluss dieser auf die mechanischen Eigenschaften untersucht.

4.1 CHARAKTERISIERUNG DER LEGIERUNGSPULVER

Das aus dem Ti-45Nb Stabmaterial von der Firma TLS gasverdüstete Pulver wurde zunächst umfassend charakterisiert. Die chemische Analyse des Pulvers bestätigte einen Niobanteil von 45 Ma.-%. Wie in Abbildung 4.1a gezeigt, haben die meist sphärischen Pulverpartikel raue Oberflächen. In der Pulvercharge sind auch teilweise Satellitenpartikel und längliche Pulverpartikel enthalten, die aus der unvollständigen Trennung von zwei Schmelztropfen entstanden sind. Außerdem gibt es einige hohle Partikel.

Die Pulver wurden bei TLS in zwei Fraktionen abgesiebt: $<45\text{ }\mu\text{m}$ (Fraktion 45) und $100\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$ (Fraktion 250). Die Fraktionen haben einen d_{50} -Wert¹ von jeweils: 11 und $139\text{ }\mu\text{m}$. Die Häufigkeitsverteilungen der Partikelgrößen sind im Anhang zu finden. Der Pulverpartikelquerschnitt in Abbildung 4.1c zeigt eine dendritische Erstarrungsstruktur, wie sie typisch für gasverdüstete Pulver ist [149, 150]. Die Pulverpartikel sind durchzogen von Seigerungen von Titan und Niob, was ebenso aus der BSE-Aufnahme in Abbildung 4.1c deutlich wird. Anhand der EBSD-Karten der Pulverpartikel in Abbildung 4.2 ist der Erstarrungsprozess der entstehenden Körner nachvollziehbar. In der Fraktion 250 (Abb.4.2a), d. h. bei Pulverpartikeln ab ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ Größe, entstehen am äußeren Rand aufgrund der hohen Abkühlraten sehr viele kleine Körner. Im Inneren sind die Abkühlraten niedriger und es werden keine neuen Körner gebildet, die Restschmelze im Inneren erstarrt als ein großes Korn. Partikel mit Größen $\leq 20\text{ }\mu\text{m}$ neigten dazu als Einkristall zu erstarren. Partikel mit Größen zwischen 20 und $45\text{ }\mu\text{m}$ haben eine homogene Korngrößenverteilung (Abbildung 4.2b) mit Korngrößen von ca. 5 bis $10\text{ }\mu\text{m}$.

¹mittlere Partikelgröße

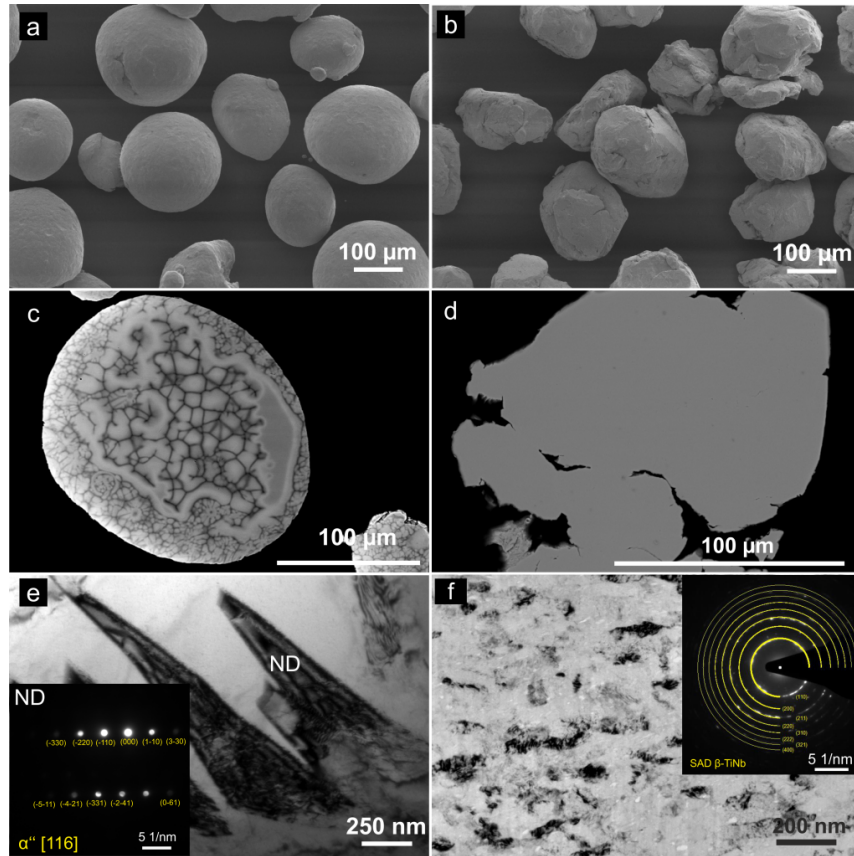


Abbildung 4.1: Charakterisierung des gasverdüsteten Ausgangspulvers (a,c,e) und des zusätzlich gemahlten Pulvers der Fraktion 250 (b,d,f); a,b: REM-Bilder (SE-Kontrast) des Pulvers; c,d,: Querschnittsaufnahmen einzelner Pulverpartikel (REM - BSE-Kontrast), e: TEM-Hellfeld Aufnahme von α'' -Martensit-Nadeln mit Nanobeugungsmuster (ND), f: TEM-Hellfeld Aufnahme mit Feinbereichsbeugung (SAD) des gemahlten Pulvers

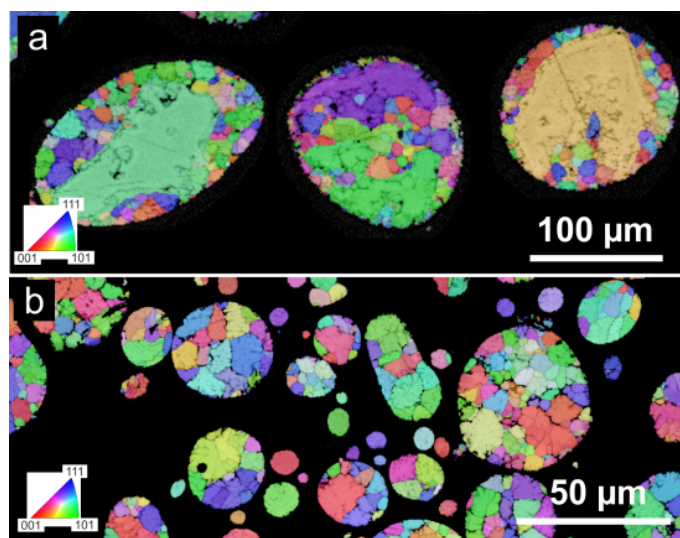


Abbildung 4.2: EBSD-Orientierungskarten in Oberflächennormalenrichtung mit überlagertem Bandkontrast des Ti-45Nb-Pulvers der Fraktion 250 (a) und der Fraktion 45 (b)

Fraktion 250 hat eine mittlere Korngröße von 102 μm , Fraktion 45 dagegen nur eine von 11 μm . Wie die Phasenanalyse mit Röntgenbeugung zeigt, bestehen die Pulver aus β -Phase (Abbildung 4.3). Trotz der unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten für kleinere und größere Pulverpartikel haben beide Fraktionen die gleiche Phasenzusammensetzung. Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt wurde, liegt für Ti-45Nb die Martensitstarttemperatur M_s unter Raumtemperatur. Mittels EDX wurde nachgewiesen (vgl. Abb. A.2 im Anhang), dass die Niobgehalte an einigen Stellen im Gefüge unter 40 Ma.-% fallen. Dadurch wird eine Ausscheidung von α'' -Martensitphase theoretisch möglich (vgl. Abbildung 2.3). Mittels TEM wurden α'' -Nadeln als Zweitphasen im Gefüge der untersuchten gasverdünsten Pulver nachgewiesen (Abbildung 4.1e), die sich durch die rasche Abkühlung in den titanreichen Gebieten des Gefüges bilden. Die Gehalte im Gefüge sind jedoch so gering, dass sie nicht mittels XRD nachgewiesen werden konnten und sich somit auch nicht auf die nachfolgende Prozessierung auswirken werden.

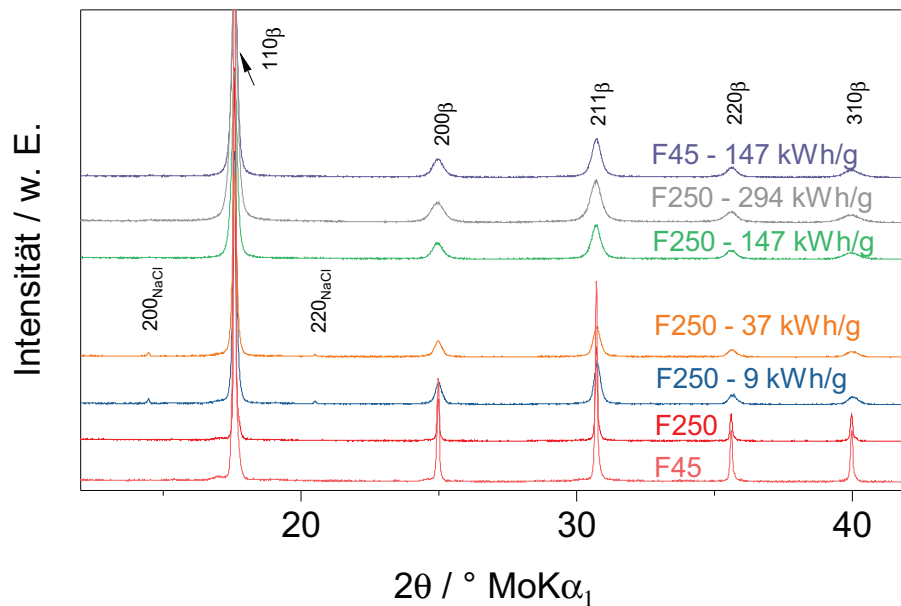


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramme des Ti-45Nb Ausgangspulvers der Fraktion 250 (F250) und die bei der jeweiligen Mahlenergie gemahlenen Pulver der Fraktion 250 und 45 (F45)

Durch Mahlen in einer Planetenkugelmühle wurde versucht, das sphärische Pulver in eine unregelmäßige Form zu überführen um die nachfolgende vollständige Kompaktierung durch Heißpressen zu erleichtern (vgl. Abschnitt 3.1.1). Kleinere Pulverpartikel lassen sich, aufgrund der größeren Reibung zwischen den Pulverteilchen, durch Pressen schlechter verdichten als grobe Pulver [75]. Daher wurde zunächst Pulver der Fraktion 250 zum Mahlen genutzt. Die Veränderung der Pulverpartikel ist maßgeblich durch den Mahlenergieeintrag bestimmt.

Es wurde in einer Retsch PM 400 mit einer Mahlenergie von 9 kWh/g gemahlen, was mit der gewählten Pulvermenge einer Drehzahl von 100/min und einer Mahldauer von 10 Stunden entspricht (vgl. Kapitel 3.1.1). Nach dem Mahlen waren die Pulverpartikel immer noch sphärisch und wiesen zudem einen Belag auf. Bei höheren Vergrößerungen der REM-Aufnahme (Abbildung 4.4a - Detailansicht) ist zu erkennen, dass das Natriumchlorid, welches als Mahlhilfsmittel zugegeben wurde, in kleine Würfel zerbrach und an der Oberfläche der Pulverpartikel haften blieb. Auch in der Phasenanalyse mittels XRD sind die Reflexe des Natriumchlorids erkennbar (Abbildung 4.3). Eine Steigerung der Mahlenergie auf 37 kWh/g durch die Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit führte ebenfalls zu keiner signifikanten Änderung der Partikelmorphologie und dem Natriumchlorid-Belag auf den Partikeln. In der EBSD-Karte (Abbildung 4.4b) ist erkennbar, dass die äußeren Bereiche der Pulverpartikel gestört sind und sich keine Beugungs-

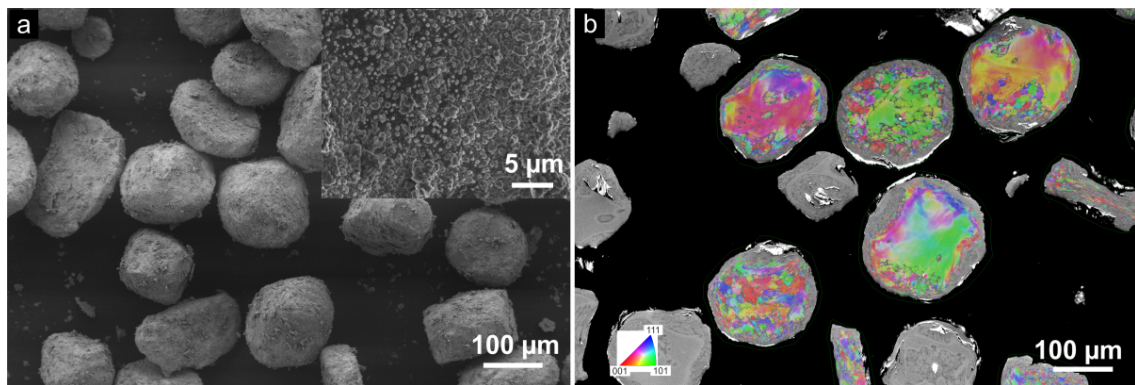


Abbildung 4.4: a) REM-Aufnahme des Pulvers der Fraktion 250, das mit 9 kWh/g gemahlen wurde, Detailansicht: Oberflächenbelag auf den Pulverpartikeln; b) REM-Aufnahme (BSE-Kontrast) des Querschnittes des Pulvers der Fraktion 250, das mit 37 kWh/g gemahlen wurde, in ausgewählten Partikeln mit überlagerter EBSD-Orientierungskarte in Oberflächennormalenrichtung

muster zuweisen lassen. Im Inneren der Partikel zeigen sich nur unwesentliche Veränderungen des Gefüges im Vergleich zu dem des gasverdüsteten Pulvers.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Eigenschaften der gasverdüsteten und der zusätzlich gemahlenen Ti-45Nb Pulver: mittlerer Teilchendurchmesser d_{50} , Härte HV0,1, Sauerstoffgehalt, Gitterkonstante (GK);

Fraktion	Mahlenergie in kWh/g	d_{50} in µm	Härte HV0,1	O-Gehalt in Ma.-%	GK in Å
45*)	-	11	-	0,119±0,0008	3,28370
250*)	-	139	131±6	0,107±0,0017	3,28497
250	9	123	185±10	0,197±0,003	-
250	37	135	185±13	0,269±0,01	-
250	147	140	235±4	0,122±0,001	3,28448
250	294	137	239±7	0,120±0,001	-
45	147	60	258±27	0,201±0,011	3,28514

*) nicht gemahlen, nur verdüst

Die Mahlenergie wurde weiter gesteigert auf 147 kWh/g, was zu einer deutlich unregelmäßigeren Teilchenmorphologie führte (Abbildung 4.1b). Zudem nahm auch die Härte der Pulverpartikel deutlich zu, wie in Tabelle 4.1 gezeigt. Das Pulver ist weiterhin β -phasig (laut XRD-Analyse Abb. 4.3). Zudem ist eine deutliche Verbreiterung der Beugungsreflexe erkennbar, was auf Eigenspannungen und/oder eine verringerte Kristallitgröße schließen lässt [76]. Im Querschnitt der Pulverpartikel (Abbildung 4.1d) zeigt sich zudem eine deutliche Veränderung des Gefüges. Nach dem Mahlprozess sind keine Seigerungen mehr mittels BSE-Kontrast im REM nachweisbar. Der Mahlprozess führte unter diesen Mahlbedingungen zu einer kompletten Neubildung des Gefüges und die Korngröße wurde drastisch reduziert. Long et al. [151] berichten ebenso in ihrer Studie über gasverdüstes Ti-6Al-4V abhängig von der Mahldauer von einem ultrafeinkörnigen bis nanokristallinem Gefüge. Die gemahlenen Ti-45Nb-Pulver wurden mit TEM-Untersuchungen charakterisiert. Die Hellfeldaufnahme in Abbildung 4.1f zeigt die ca. 50 nm großen Kristallite des mit 147 kWh/g gemahlenen Pulvers der Fraktion 250. Es ist erwartungsgemäß rein β -phasig (Abbildung 4.3), was mittels Feinbereichsbeugung im TEM bestätigt werden konnte (Detailansicht in Abbildung 4.1f).

Die Vickershärte der mit unterschiedlichen Mahlenergien prozessierten Ti-45Nb Pulver nahm nach dem Mahlen in jedem Fall zu, selbst bei nur geringen Mahlenergien, wo nur die Randbereiche der Pulverpartikel umgearbeitet waren. Die Härtesteigerung ist zurückzuführen auf die Kaltverfestigung, die Kornfeinung und den angestiegenen Sauerstoffgehalt. Eine Verdopplung der Mahlenergie von 147 auf 294 kWh/g führte zu keiner weiteren Härtesteigerung. Es wurde zudem ein Teil der Fraktion 45 mit 147 kWh/g Mahlenergie gemahlen. Der mittlere Teilchendurchmesser des Pulvers veränderte sich nach dem Mahlen des Pulvers der Fraktion 250 nur unwesentlich. Dies konnte ebenfalls beim Pulver der Fraktion 45 festgestellt werden. Der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} blieb bei Fraktion 250 nach dem Mahlen erhalten und stieg bei Fraktion 45 nur leicht von 11 auf 60 μm an (vgl. Tabelle 4.1 und Abb. A.1). Der Härtewert des gemahlenen Pulvers der Fraktion 45 liegt etwas höher als der des gemahlenen Pulvers der Fraktion 250. Die Standardabweichung von ca. 10 % ist jedoch sehr hoch. Die Härteprüfung an Pulverpartikeln ist jedoch nicht normgerecht, da laut Norm (DIN EN ISO 6507-1:2006 [152]) der Mindestabstand zum Rand des zu untersuchenden Werkstoffes mindestens 3 Härteeindruckdiagonalen betragen sollte. Selbst mit der Anwendung von sehr kleinen Lasten kann das in den Pulverpartikeln nicht immer gewährleistet werden. Die Sauerstoffwerte der Pulver steigen durch den Mahlprozess bei allen Pulvern erwartungsgemäß an (vgl. Tabelle 4.1). Der größte Anstieg auf ca. 0,2 Ma.-% ist nach dem Mahlen des Pulvers der Fraktion 45 zu beobachten. Der Anstieg des Sauerstoffgehaltes zeigt sich auch in der Vergrößerung der Gitterkonstante im Vergleich zum Ausgangspulver (vgl. Tabelle 4.1), da Sauerstoff sich auf die Zwischengitterplätze der β -Phase setzt. Trotz des signifikanten Sauerstoffanstiegs sind die gemahlenen Ti-45Nb-Pulver β -phasig. Sauerstoff ist ein Stabilisator der α -Phase [30]. Es wurde jedoch gezeigt, dass bis zu 1 At.-% Sauerstoff im Gitter von Ti-40Nb löslich ist und durch Mischkristallfestigung zur Festigkeitssteigerung beiträgt [153].

Die zwei Fraktionen des gasverdüsteten Ti-45Nb Pulvers besitzen sphärische Geometrie und ein sehr inhomogenes dendritisches Gefüge. Durch unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten ist die mittlere Korngröße in den Partikeln der Fraktion 45 mit 11 μm deutlich kleiner als die der Fraktion 250 (102 μm). Um die Pulver in eine unregelmäßige Form zu überführen, wurden die Pulver einem Mahlprozess unterzogen. Es waren Mahlenergien von 147 kWh/g notwendig, um die sphärische Form in eine unregelmäßige zu überführen. Damit verbunden ist auch die Homogenisierung des Gefüges, eine Reduktion der Korngröße in den Nanometerbereich und damit die Verfestigung des Pulvers. Die gasverdüsteten Ausgangspulver sind β -phasig (XRD), ebenso wie die Pulver, die mit 147 kWh/g gemahlen wurden.

4.2 KOMPAKTIERUNG OHNE PLATZHALTERPHASE

Im Folgenden wird nun die Kompaktierung ohne Platzhalterphase diskutiert. Die Fraktionen 45 und 250 des gasverdüsteten Pulvers und die mit 147 kWh/g Mahlenergie gemahlenen Pulver der Fraktionen 45 und 250 wurden bei 600 °C und 700 MPa für 30 min heißgepresst (vgl. Kapitel 3.1.2). Der Schmelzpunkt von Ti-45Nb liegt bei ca. 1800 °C [154]. Da für einphasige Pulver die technische Sintertemperatur bei ca. 2/3 der Schmelztemperatur liegt [75], sollten Sintertemperaturen von 1000-1200 °C angestrebt werden. 600 °C war die höchstmögliche Temperatur, die mit der Heißpressanlage realisiert werden konnte. Da beim Heißpressen Druck und Temperatur während des Verdichtungsprozesses gleichzeitig einwirken, wird untersucht, ob bereits 600 °C zu hohen relativen Dichten der Presslinge führen können. Die heißgepressten Proben aus dem Ausgangspulver der Fraktion 250 bestehen hauptsächlich aus β -Phase und 3,8 Ma.-% α -Phase, was mittels Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme bestimmt wurde (vgl. Abbildung 4.5 und Tabelle 4.2 auf Seite 56). Wie in Abschnitt 4.1 bereits beschrieben, stabilisiert Sauerstoff in Titanlegierungen die α -Phase und führt zu einer Erhöhung der β -Transus-temperatur.

Zhuravleva et al. [78] zeigten für gemahlene und gasverdüstete Ti-(40-45)Nb Pulver, dass ein erhöhter Sauerstoffgehalt im Pulver nach einer Wärmebehandlung und Abschrecken aus dem β -Gebiet zur Bildung von α -Phase führt. Der Sauerstoffgehalt des gasverdüsteten Ti-45Nb Pulvers liegt, abhängig von der Fraktion, zwischen 0,11 und 0,12 Ma.-% und damit unterhalb der ASTM-Grenze für Ti-6Al-4V-ELI (0,13 Ma.-%) und Ti-13Zr-13Nb (0,15 Ma.-%). Die Ausscheidung von α -Phase ist zurückzuführen auf die langsame Abkühlung der Presslinge in der Heißpresskammer. Ein Abschrecken der Proben nach dem Heißpressen war nicht möglich. Dies könnte z. B. durch einen Gasstrom realisiert werden.

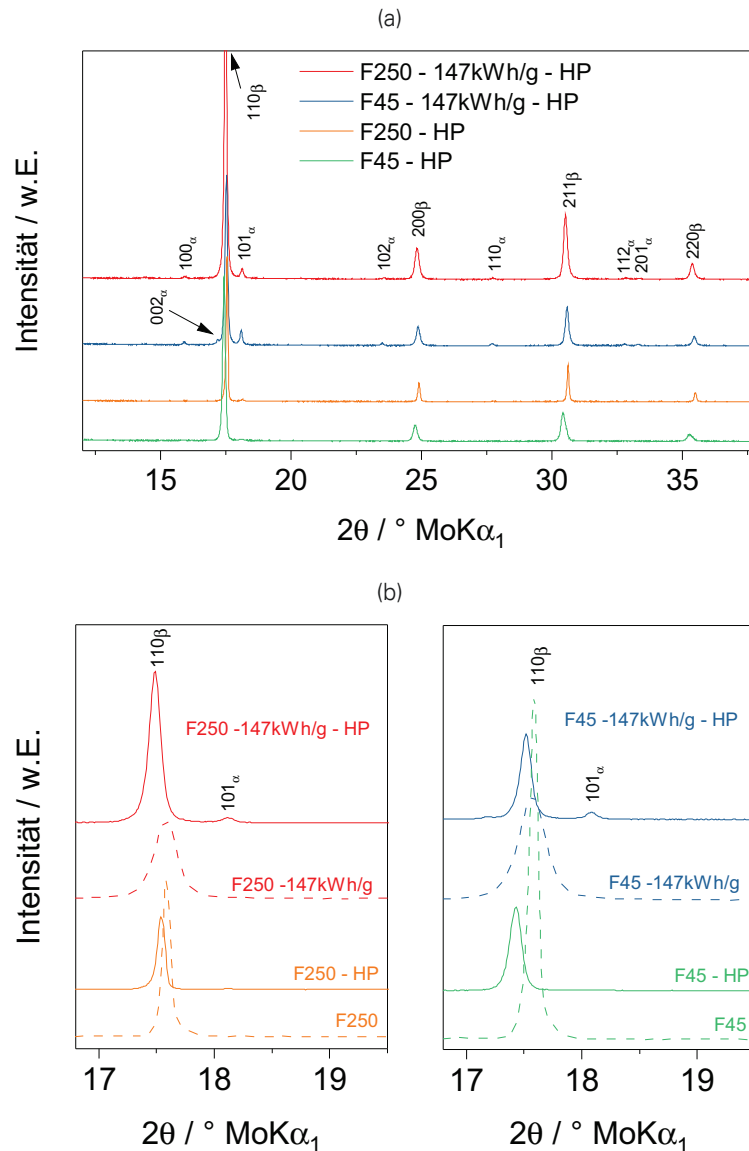


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme der heißgepressten Proben (HP) aus gasverdüstem und zusätzlich mit einer Mahlenergie von 147 kWh/g gemahlenem Pulver (a), Detailansicht des Winkelbereiches zwischen 17 und 19°, zusätzlich sind Diffraktogramme der Pulver der jeweiligen Presslinge gestrichelt eingefügt (b); F250: Fraktion 250 bzw. F45: Fraktion 45

Das REM-Bild einer Querschnittsfläche einer aus gasverdüstem Pulver der Fraktion 250 heißgepressten Probe ist in Abbildung 4.6a gezeigt. Das nach dem Pressen immer noch inhomogene Gefüge ist geprägt von Seigerungen. Die α -Phase im Gefüge konnte mittels REM- und TEM-Untersuchungen als stäbchenförmige Ausscheidungen in den titanreichen Seigerungen und an den Korngrenzen der β -Körner lokalisiert werden (Abbildung 4.6b). Die Pulverpartikel sind ver-

sintert. Die ehemaligen Pulverpartikelgrenzen sind nur in der EBSD-Karte (Abbildung 4.7b) zu identifizieren. Die Restporosität besteht hauptsächlich aus Zwickelporen (weißer Pfeil in Abbildung 4.6a). Der Anteil der Restporosität ist in den Proben der Fraktion 250 am höchsten, da hier nur relative Dichten von 99,0 % erreicht wurden. Mit Fraktion 45 konnte in den heißgepressten Proben eine relative Dichte von 99,8 % erreicht werden, d. h. die Restporosität beträgt nur 0,2 %. Die kleinere Pulverfraktion zeigt damit ein besseres Verdichtungsverhalten beim Heißpressen. Obwohl sich kleine Pulverpartikel schlechter kalt verpressen lassen, tritt die bessere Sinterfähigkeit von kleinen Pulverpartikeln durch die erhöhte Oberfläche bei der Warmkompaktierung in den Vordergrund. Die Dichtewerte wurden jeweils mittels archimedischer Methode und mit Helium-Pyknometrie bestimmt und wichen erst in der zweiten Nachkommastelle voneinander ab. Es sind deshalb nur die Dichtewerte der Helium-Pyknometrie angegeben.

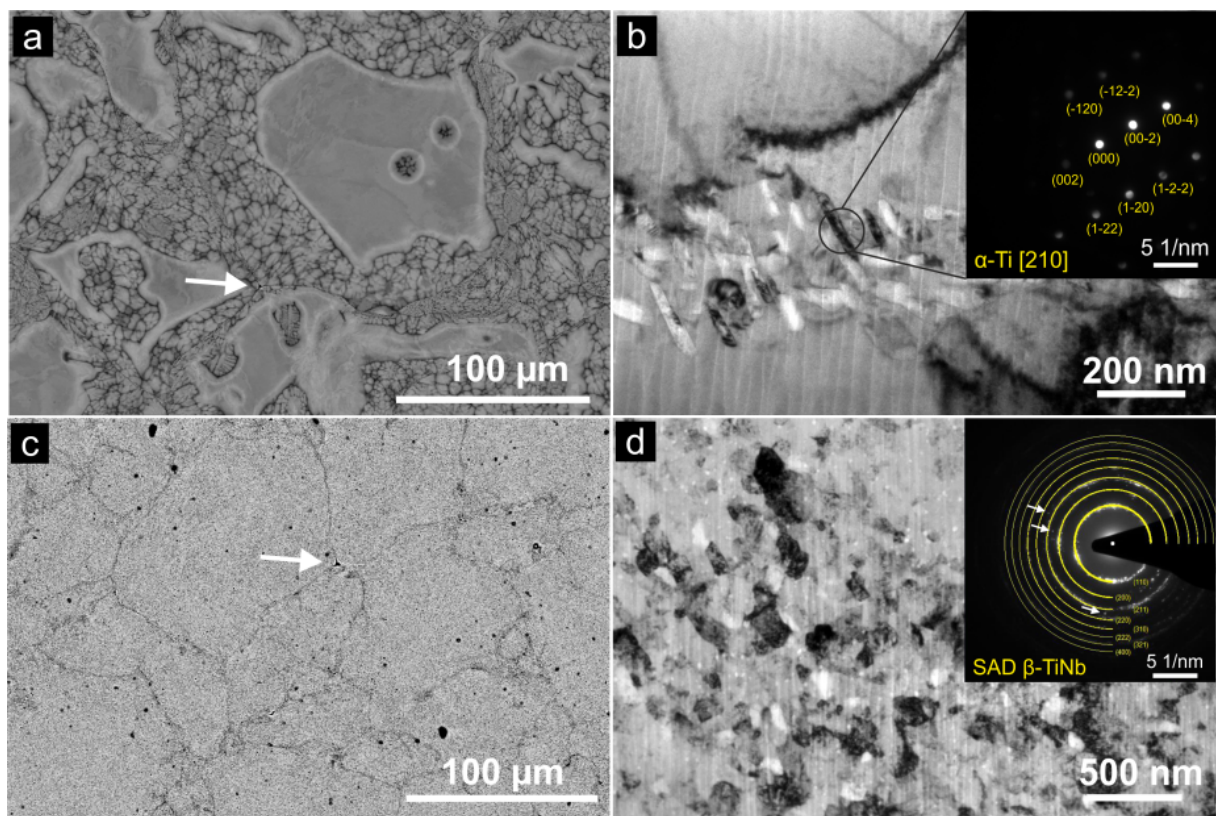


Abbildung 4.6: a) REM-Aufnahme (BSE-Kontrast) und b) TEM-Hellfeldaufnahme des Gefüges einer heißgepressten Probe aus gasverdünstem Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 250, Detailansicht: α -Ausscheidungen mit Nanobeugung, Zonenachse [201]; c) REM-Aufnahme (BSE-Kontrast) und d) TEM Hellfeld-Aufnahme des Gefüges einer Probe aus mit 147 kW h/g gemahlenem Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 250, Detailansicht: Feinbereichsbeugung, die weißen Pfeile markieren die Reflexe der α -Phase zwischen den Beugungsringen der β -Phase

Mittels EBSD-Messungen (Abbildung 4.7b) wurde in den heißgepressten Proben aus der Fraktion 250 eine Korngröße von 100 µm bestimmt. Die Körner haben die gleiche Größe wie das Ausgangspulver und keine bevorzugte Orientierung. Weiterhin zeigen die EBSD-Karten ein deutlich gestörtes Gefüge, was durch die vielen Kleinwinkelkorngrenzen in den größeren Körnern deutlich wird (Abbildung 4.7b). Auffällig sind die vielen kleinen Körner an den ehemaligen Partikelgrenzen. Der durch den Pressvorgang erreichte lokale Umformgrad war dort offensichtlich hoch genug, dass sich dort durch Rekristallisationsvorgänge neue Körner gebildet haben. Im Inneren der ehemaligen Pulverpartikel könnten Erholungsprozesse abgelaufen sein. Dort erfolgte die Bildung von Subkörnern durch die Umordnung von Versetzungen. In den Presslingen aus der Fraktion 45 (Abbildung 4.7a) konnte mittels EBSD eine Korngröße

von 19 μm bestimmt werden. Die mittlere Korngröße ist also deutlich kleiner als in heißgepressten Proben aus der Fraktion 250. An den ehemaligen Partikelgrenzen befinden sich nur wenige sehr kleine Körner. Die Pulverpartikel der Fraktion 45 waren aufgrund ihrer Größe in der Pressmatrize vor dem Pressen dichter gepackt als die Partikel der Fraktion 250. Es gab weniger Zwischenräume, die verdichtet werden mussten. Der lokale Umformgrad beim Pressen der Fraktion 45 war somit kleiner als der beim Verpressen der Fraktion 250 und reichte somit für eine Rekristallisation der umgeformten Randbereiche der Pulverpartikel nicht aus.

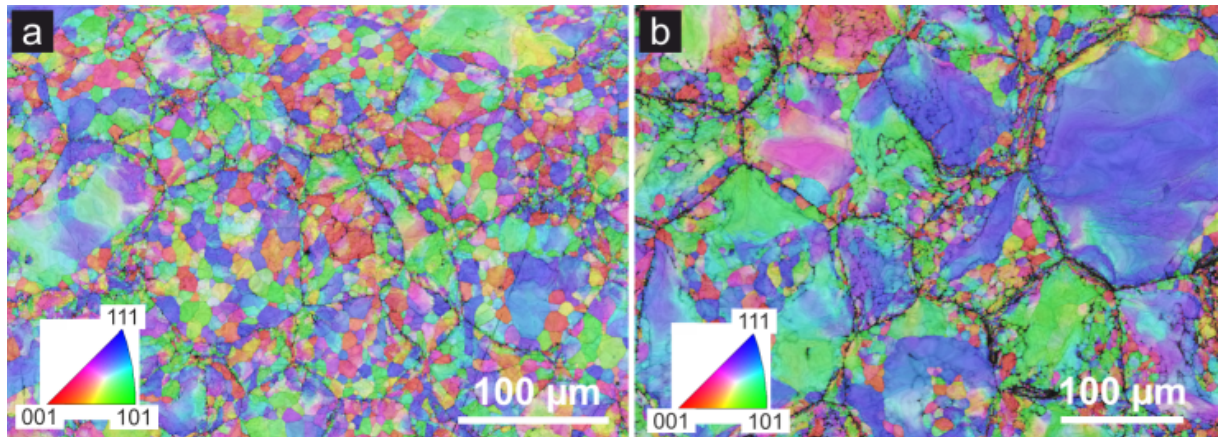


Abbildung 4.7: EBSD-Orientierungskarte in Oberflächennormalenrichtung mit überlagertem Bandkontrast von heißgepressten Proben aus gasverdüstetem Pulver a) der Fraktion 45, b) der Fraktion 250

Die Pulver aus der Fraktion 250, die mit 9 bzw. 37 kWh/g gemahlen wurden, konnten nur zu Presslingen mit relativen Dichten von 96 % verpresst werden. Die unzureichende Verdichtbarkeit dieser Pulver ist zurückzuführen auf den NaCl-Belag auf der Pulverpartikeloberfläche und den kaltverfestigten Randbereich der Partikel. Demzufolge wurde nicht weiter mit diesen Pulvern gearbeitet. Eine Bestimmung der Mikrohärtigkeit und Gefügeeigenschaften dieser Proben war nicht möglich, da immer wieder kleine Teile aus den Schläfen herausbrachen und zum Verkratzen während der Politur führten.

Das Pulver der Fraktion 250, das mit 147 kWh/g gemahlen wurde, zeigte im heißgepressten Zustand eine noch höhere Restporosität von 6,1 %, zurückzuführen auf die Kaltverfestigung und die damit stark angestiegene Härte des Pulvers. Abbildung 4.6c zeigt das REM-Bild des Schliffes einer solchen heißgepressten Probe. Die Pulverpartikel sind versintert, die ehemaligen Pulverpartikel sind jedoch im BSE-Kontrast erkennbar, ebenso wie Zwickelporen und Poren im Inneren der ehemaligen Pulverpartikel. Die homogene Verteilung von Titan und Niob ist in der EDX-Karte gezeigt (Abbildung 4.8).

Die XRD-Phasenanalyse in Abbildung 4.5 ergab stark verbreiterte Beugungsreflexe der β -Phase. Der Anteil an α -Phase beträgt laut Rietveld-Verfeinerung 4,2 Ma.-%. Das Gefüge von heißgepressten Proben aus dem gemahlenen Pulver der Fraktion 250 ist sehr homogen mit globularen Kristalliten mit einer Größe von ca. 170 nm, wie durch TEM-Untersuchungen gezeigt wurde (Abbildung 4.6d). Es war nicht möglich die α -Phase in den Hellfeldaufnahmen im Gefüge zu lokalisieren. Die Feinbereichsbeugung zeigt einige Einzelreflexe der α -Phase zwischen den β -Beugungsringen (Detailansicht in Abbildung 4.6d). Wie bereits erwähnt, können die Proben in der Heißpresse nicht abgeschreckt werden, demzufolge sind die Abkühlgeschwindigkeiten begrenzt. Zudem ist der Sauerstoffgehalt des gemahlenen Pulvers höher als im gasverdüsteten Zustand. Dadurch wird die Bildung von α -Phase in der β -Matrix gefördert. Die Pulverpartikel sind nach dem Hochenergiemahlen stark kaltverfestigt [76] und die Bildung von Ausscheidungen ist durch die starke plastische Verformung begünstigt [155]. Trotz des erhöhten Sauerstoffgehaltes nach dem Mahlen ist das Pulver rein β -phasig. Die Kombination aus erhöhtem Sauerstoffgehalt,

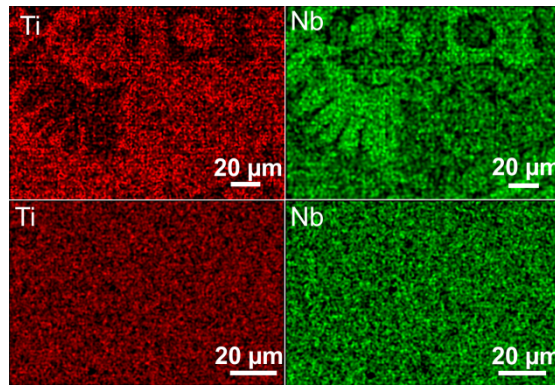


Abbildung 4.8: EDX-Elementverteilungskarten für Titan und Niob für eine heißgepresste Probe aus gasverdünstem (obere Reihe) und mit 147 kWh/g gemahlenem Pulver der Fraktion 250 (untere Reihe)

zusammen mit niedrigen Abkühlraten in der Heißpresse und der erhöhten Ausscheidungskinetik führen zu einem erhöhten Anteil an α -Phasenanteil in den Proben, die aus gemahlenem Pulver hergestellt wurden. Dies wird vor allem in den heißgepressten Proben des gemahlenen Pulvers der Fraktion 45 deutlich, in dem der Sauerstoffgehalt im Vergleich zum gemahlenen Pulver der Fraktion 250 fast verdoppelt vorliegt. Hier steigt der Anteil an α -Phase von 1,2 Ma.-% in den Proben des gasverdünsten Ausgangspulver auf 11,2 Ma.-% in den Proben aus dem gemahlenen Pulver der Fraktion 45. In allen betrachteten heißgepressten Zuständen ist eine Gitteraufweitung durch prozessbedingt eingetragenen Sauerstoff anhand der zunehmenden Gitterkonstanten zu beobachten (siehe Tabelle 4.2). Der Sauerstoffeintrag in das Pulver während des Mahlens ist dabei, bezogen auf die Vergrößerung der Gitterkonstanten, gering (Tabellen 4.1 und 4.2). Die erhöhte Restporosität im Vergleich zu den Proben aus gasverdünstem Ausgangspulver ist darauf zurückzuführen, dass das gemahlene Pulver eine schlechtere Verpressbarkeit aufweist, da die stark kaltverfestigten Pulverpartikel den Verdichtungsprozess behindern. Auch beim gemahlenen Pulver wird der Einfluss der Pulverpartikelgröße auf die Verdichtbarkeit deutlich. Aufgrund der kleineren mittleren Partikelgröße und der damit verbundenen besseren Sinterfähigkeit weisen Proben aus dem gemahlenen Pulver der Fraktion 45 nur eine Restporosität von 4,9 % auf.

4.2.1 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON HEIßGEPRESSTEN PROBEN OHNE PLATZHALTERPHASE

Die heißgepressten Proben wurden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften im Druckversuch untersucht. In Abbildung 4.9 sind die Druckspannungs-Stauchungskurven gezeigt. Die Kurven weisen einen Verlauf auf, den auch Ti-40Nb Proben im Gusszustand nach Lösungsglühung im Druckversuch zeigen (vgl. Calin et al. [42]). Nach dem elastischen folgt ein weiterer Bereich der plastischen Verformung. Die mechanischen Eigenschaften der heißgepressten Proben ohne Platzhalterphase sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Gussproben mit 40 Ma.-% Niob zeigen einen pseudoelastischen Bereich mit spannungsinduzierter Martensitbildung [32]. Dies wird in den Proben der vorliegenden Arbeit mit einem Gehalt von 45 Ma.-% Niob jedoch nicht beobachtet. Wie Kim et al. [156] zeigen, tritt dieser Effekt in binären Ti-Nb Legierungen nur bis zu einem Gehalt von 26 At.-%² auf.

Die Phasenzusammensetzung von Ti-Nb-Legierungen hat einen starken Einfluss auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften. Die Tatsache, dass alle heißgepressten Proben, die

²entspricht 40,5 Ma.-%

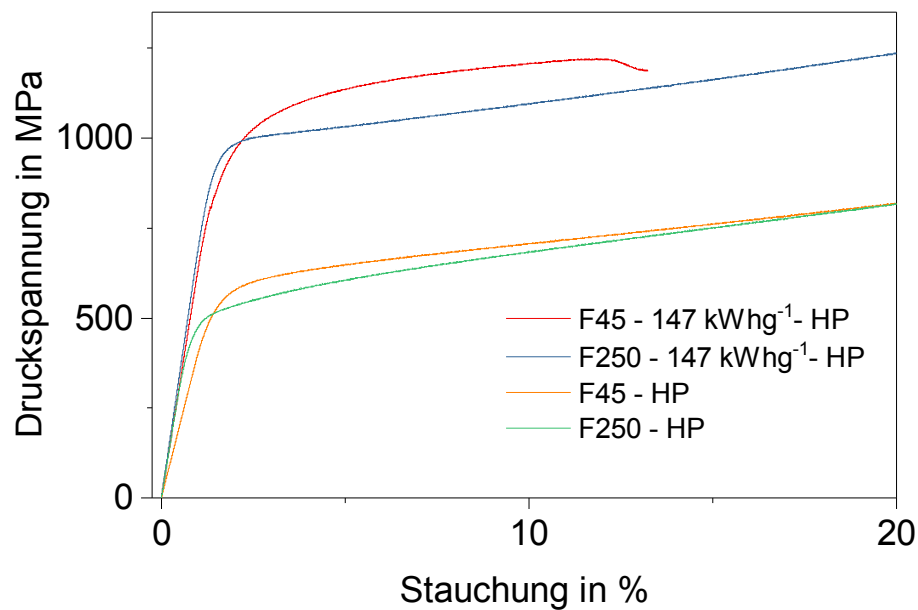


Abbildung 4.9: Druckspannungs-Stauchungs-Diagramm von heißgepressten Proben (HP) ohne Platzhalterphase aus gasverdüstern und zusätzlich mit einer Mahlenergie von 147 kWh/g gemahlenem Pulver der Fraktion 45 (F45) und Fraktion 250 (F250)

sowohl aus gasverdüstern als auch aus gemahlenem Ti-45Nb-Legierungspulver hergestellt wurden, eine nahezu reine β -Matrixphase aufweisen, die im System Ti-Nb den kleinsten E-Modul hat (vgl. Kapitel 2.2.2), lässt niedrige E-Modul-Werte erwarten. Durch das Heißpressen von gasverdüstern Ti-45Nb Pulver der Fraktion 45 ist es möglich, fast 100 % dichte Proben zu fertigen mit E-Modul-Werten von ca. 70 GPa³. Die Proben weisen dabei einen Gehalt von etwa 1 Ma.-% α -Phase auf. Die erreichten E-Modul-Werte sind etwas höher als die von gegossenem und lösungsgeglühtem Ti-40Nb im β -phasigen Zustand [42]. Sogar Proben, die mit gemahlenem Pulver der Fraktion 250 hergestellt wurden und die 4,2 Ma.-% α -Phase beinhalten sowie knapp 4 % Restporosität, zeigen E-Modul-Werte von ca. 70 GPa (vgl. Tabelle 4.2). Ein Anteil von über 11 Ma.-% α -Phase im Gefüge (heißgepresste Proben der gemahlene Fraktion 45) führt jedoch zum Anstieg des E-Moduls auf 80 GPa.

Aus den Druckspannungs-Stauchungs-Kurven kann keine Druckfestigkeit bestimmt werden, da das Material sehr duktil ist. Die Druckversuche wurden bei 50 % Stauchung gestoppt. Die Proben brechen nicht, sie bauchen eher aus. Der uniaxiale Spannungszustand verwandelt sich dann in einen multiaxialen und die gemessenen Werte sind nicht mehr repräsentativ. Die Proben bauchen aus bei ca. 20 % Stauchung, daher sind die Kurven auch nur bis zu diesem Stauchungswert gezeigt. Am auffälligsten sind die Unterschiede der Stauchgrenzen der Proben aus gasverdüstern Pulver im Vergleich zu denen aus zusätzlich gemahlenem Pulver. Heißgepresste Proben aus dem Pulver der Fraktion 250 zeigen Stauchgrenzen von 450 MPa. Aufgrund der feineren Körner der Proben der Fraktion 45 konnten hier Stauchgrenzen von rund 500 MPa bestimmt werden. Die Proben aus gemahlenem Pulver zeigen Stauchgrenzen von über 900 MPa (siehe Abbildung 4.9 und Tabelle 4.2). Dies ist höher im Vergleich zu gegossenem und lösungsgeglühtem Ti-40Nb (616 ± 11 MPa) [42]. Wie vorangegangen bereits beschrieben, verändert sich das Gefüge durch den Mahlprozess. Die Korngröße der β -Phase sinkt in den Submikrometerbereich (Tabelle 4.1). Durch das anschließende Heißpressen erhöht sich die mittlere Korngröße leicht von 50 nm im gemahlenen Pulver auf 170 nm im heißgepressten Zustand. Sie ist jedoch im

³Die aus den Anstiegen der Druckspannungs-Stauchungs-Diagrammen gewonnenen E-Module wiesen unter den gegebenen Bedingungen eine starke Streuung auf. Deshalb werden hier nur die Werte aus der Bestimmung mittels Ultraschall-Impuls-Echo-Verfahren diskutiert.

Vergleich zu den heißgepressten Proben aus gasverdüsterten Ausgangspulvern (19 bzw. 100 μm) sehr viel kleiner. Nach der Hall-Petch-Beziehung steigen Härte und Festigkeit in einem Material an, wenn die Korngröße verringert wird. Außerdem fördert der erhöhte Gehalt an Sauerstoff die Ausscheidung von α -Phase im Gefüge und induziert damit eine zusätzlichen Ausscheidungshärtung. Erhöhter Sauerstoffgehalt führt außerdem zu einer Mischkristallhärtung, da im Gitter von Ti-40Nb bis zu 1 At.-% Sauerstoff löslich ist [153]. Dies wird auch deutlich in Abbildung 4.5b. Der (110)-Reflex der β -Phase in den gepressten Proben (aus gasverdüstern und zusätzlich gemahlenem Pulver) ist im Vergleich zu den Pulvern jeweils zu kleineren Winkeln verschoben. Der prozessbedingt eingetragene Sauerstoff führt zum Aufweiten des Gitters der β -Phase und damit zu Erhöhung der Gitterkonstante. Der Gehalt an Restporosität in den Proben aus gemahlenem Pulver wirkt sich im Druckversuch nicht so stark auf die bestimmte Festigkeit aus. Im Vergleich zum Zugversuch wirken die Poren im Druckversuch nicht als Rissinitiatoren, sondern werden nur zusammengedrückt. Trotz der starken Verfestigung der Proben aus gemahlenem Pulver, ist eine Bruchdehnung von ca. 11 % für F45 und über 20 % für F250 zu verzeichnen.

Tabelle 4.2: Eigenschaften heißgepresster Proben (HP) aus gasverdüstern und zusätzlich mit 147 kWh/g gemahlen Pulver (M) der Fraktion 250 (F 250) und Fraktion 45 (F 45) ohne Platzhalterphase: Dichte, Porosität, Stauchgrenze $\sigma_{0,2}$, E-Modul (Ultraschall), Härte, Gitterkonstante (GK), Anteil α -Phase

Probe	Dichte in gcm^{-3}	Porosität in %	$\sigma_{0,2}$ in MPa	E-Modul (US) in GPa	Härte HV0,1	GK in Å	α -Anteil in Ma.-%
F45-HP	5,73 \pm 0,01	0,2 \pm 0,09	498 \pm 23	72 \pm 0,8	153 \pm 7	3,31087	1,2 \pm 1,4
F250-HP	5,68 \pm 0,02	1,0 \pm 0,1	447 \pm 17	70 \pm 1	158 \pm 4	3,29184	3,8 \pm 1,3
F45-M-HP	5,46 \pm 0,02	4,9 \pm 0,4	911 \pm 20	80 \pm 0,3	301 \pm 22	3,29510	11,2 \pm 1,0
F250-M-HP	5,39 \pm 0,12	6,1 \pm 2,0	940 \pm 34	71 \pm 0,5	246 \pm 8	3,30336	4,2 \pm 1,0

Es gibt jedoch Unterschiede im mechanischen Verhalten der Proben der gemahlenen Pulver der Fraktionen 45 und 250. Die Proben aus dem gemahlenen Pulver der Fraktion 45 zeigen eine Druckfestigkeit von 1220 MPa und ein spröderes Verhalten mit einer Bruchdehnung von nur ca. 11 % im Vergleich zu den Proben aus dem gemahlenen Pulver der Fraktion 250. Das feinere Pulver weist aufgrund der größeren Oberfläche mehr Sauerstoff auf, der durch den Mahlprozess bedingte Eintrag ist hier größer. Dies führt zu einer höheren Härte, stärkerer Verfestigung, aber auch zum Absinken der Bruchdehnung.

Das Heißpressen der gasverdüsterten Pulverfraktionen 45 und 250 führte zu Presslingen mit relativen Dichten von 99 bzw. 99,8 % mit ähnlichen Korngrößen wie das Ausgangspulver. Aufgrund der begrenzten Abkühlungsgeschwindigkeit in der Heißpresse scheidet sich im Gefüge mit β -Matrixphase auch α -Phase als stäbchenförmige Ausscheidungen an den Korngrenzen und den titanreichen Seigerungen aus. Die Gehalte liegen dabei bei ca. 1 bis 4 Ma.-%. Heißgepresste Proben der gemahlenen Pulverfraktionen zeigen ein nanoskaliges β -phasiges Gefüge mit Kristallitgrößen von ca. 170 nm. Die relative Dichte liegt aufgrund des stark verfestigten Pulvers bei nur noch \approx 95 %. Durch den erhöhten Sauerstoffanteil des gemahlenen Pulvers und die niedrigen Abkühlraten nach dem Pressen wird die Ausscheidung von α -Phase begünstigt. Der α -Anteil steigt in den Proben des gemahlenen Pulvers der Fraktion 45 auf 11 Ma.-%, was auch zu einem erhöhten E-Modul von 80 GPa führt. Die Gitterkonstante ist im Vergleich zu den Presslingen des Ausgangspulvers der Fraktion 45 kleiner, da der Sauerstoff nicht in der β -Phase gelöst ist, sondern in der α -Phase. Alle anderen Proben weisen trotz α -Phase im Gefüge E-Modul-Werte von rund 70 GPa auf. Für die Proben aus gasverdüstern Pulver wurden Stauchgrenzen von 450-500 MPa bestimmt, verbunden mit einer hohen Bruchdehnung. Mit dem Heißpressen der gemahlenen Pulver konnte aufgrund der Kornfeinung eine Festigkeits-

steigerung mit Stauchgrenzen von bis zu 900 MPa erreicht werden. Diese Werte sind höher als die Stauchgrenze von Ti-40Nb in gegossenem und lösungsgeglühten Zustand.

4.3 KOMPAKTIERUNG MIT PLATZHALTERPHASE

Zur Erzeugung von porösen Strukturen aus Ti-45Nb wurde das Legierungspulver mit Natriumchloridpulver als Platzhalterphase gemischt und analog der Proben ohne Platzhalterphase bei 600 °C und 700 MPa für 30 Minuten heißgepresst. Nach dem Abkühlen wurde der Platzhalter im Wasserbad ausgewaschen (vgl. Kapitel 3.1.2).

4.3.1 MIKROSTRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG

Es wurde das Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 250 im gasverdünsten und gemahlenden (147 kWh/g) Zustand mit 30 % Natriumchlorid heißgepresst. Die Porositätsbezeichnungen im Folgenden beziehen sich jeweils auf die zugegeben Volumina Natriumchlorid. Eine Analyse der tatsächlich vorhandenen Porosität wird im Laufe dieses Kapitels folgen. In Abbildung 4.10 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Proben mit 30 % Porosität gezeigt. Zu erkennen sind größere Poren, die von der Platzhalterphase stammen (Makroporen), und kleinere Poren, die zwischen den Pulverpartikeln durch unvollständiges Sintern entstehen (Mikroporen). Diese Mikroporen sind im Pressling aus dem gemahlenden Pulver der Fraktion 250 weniger ausgeprägt (Abb. 4.10b), da die Partikel durch ihre unregelmäßige Form besser verzahnen.

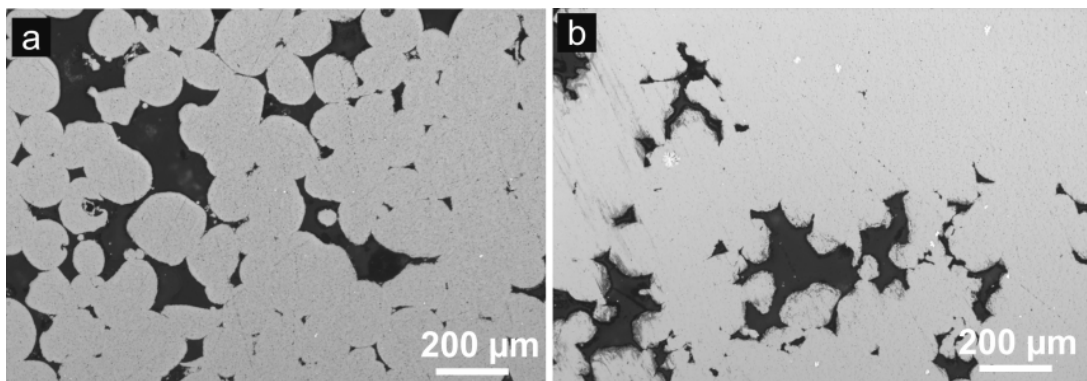


Abbildung 4.10: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnittes von heißgepressten Proben des Pulvers der Fraktion 250 mit 30 % Platzhalterphase a) gasverdünst und b) zusätzlich gemahlen

Das Gefüge einer makroporösen Probe aus dem Pulver der Fraktion 250 ist in Abbildung 4.11a gezeigt. Die Seigerungen aus dem Ausgangspulver sind immer noch zu erkennen, ebenso wie es für Massivproben ohne Platzhalterphase beobachtet wurde (Abbildung 4.6a). Anhand dessen kann geschlussfolgert werden, dass die Gefügeausbildung in den makroporösen Proben analog derer für Massivproben verläuft. Zudem sind die ursprünglichen Pulverpartikel immer noch erkennbar, es haben sich nur kleine Sinterhalse ausgebildet. Das Querschnittsbild zeigt jedoch nur eine Ebene des Presslings. Um die Verteilung der Porosität auch im gesamten Probenkörper zu beurteilen, wurden die Proben mittels Röntgen-Computertomographie (X-CT) untersucht. Abbildung 4.11c und e zeigen die rekonstruierten Projektionen einer aus gasverdünstem Pulver der Fraktion 250 hergestellten Probe im Querschnitt und senkrecht dazu. Die Schnittebene ist im jeweiligen Teilbild eingezeichnet. Die gezeigten Ebenen sind repräsentativ für die gesamte Probe und zeigen eine homogene Verteilung der Porosität in der Probe. Es sind im Inneren

keine Risse zu erkennen. Am Rand gibt es jedoch Ansammlungen von Natriumchlorid und Ausbrüche, an denen Poren agglomeriert vorliegen. Wie in den REM-Aufnahmen bereits diskutiert wurde, sind die Sinterkontakte der Pulverpartikel vor allem rund um die Platzhalterpartikel nur schwach ausgebildet, was zu einer Mikroporosität in den Stegen führt. Die Mikroporosität in heißgepresstem Pulver resultiert üblicherweise aus der niedrigen Packungsdichte von sphärischen Pulverpartikeln oder von Gaseinschlüssen in hohlen Partikeln [157]. Zusammen mit der Makroporosität mit Porengrößen von ca. $100\text{ }\mu\text{m}$, die durch die Platzhalterphase gebildet wird, ist die Gesamtporosität der Probe höher als 30 %.

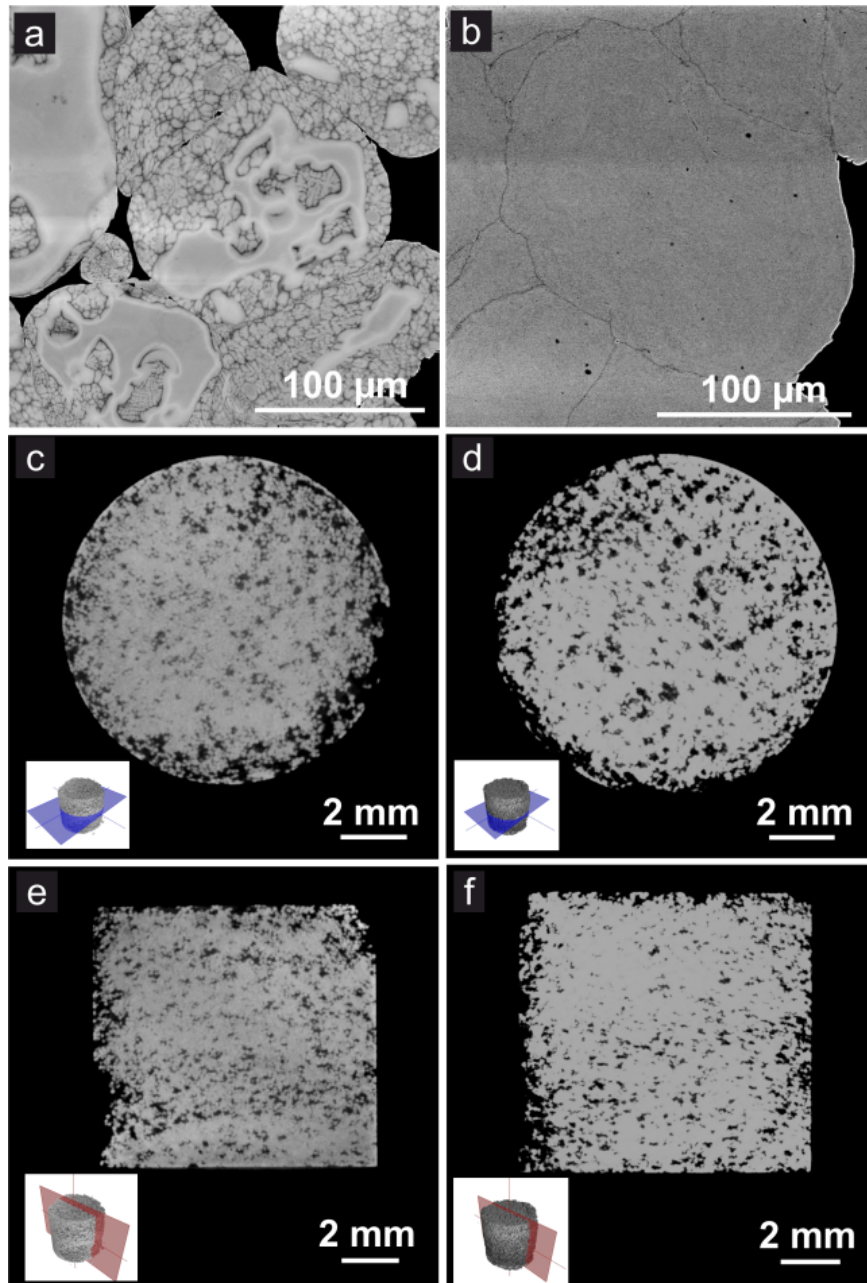


Abbildung 4.11: Charakterisierung von Presslingen mit 30 % Porosität aus Pulver der Fraktion 250 a), c), e) gasverdüst und b), d), f) zusätzlich gemahlen; a) und b) REM-Bilder (BSE-Kontrast) des Querschnittes ; c) und d) X-CT Schnittebene des Querschnittes, e) und f) X-CT Schnittebene senkrecht zur Höhe eines Presslings

Im Gegensatz dazu ist das Gefüge der Probe aus zusätzlich gemahlenem Pulver der Fraktion 250 homogener, d. h. es gibt keine Seigerungen (Abbildung 4.11b) und entspricht damit

ebensocdem Gefügestand der Massivprobe (Abbildung 4.6b). Die Sinterkontakte sind mehr ausgeprägt als die der makroporösen Probe aus gasverdüstem Pulver. Das Sinterverhalten der Ti-45Nb Pulverpartikel gemischt mit den harten und spröden Natriumchloridpartikeln weicht etwas von dem des reinen Legierungspulvers für die Erzeugung von Massivproben ab. Ohne Platzhalterphase weist das heißgepresste gemahlene Pulver eine höhere Restporosität und somit eine schlechtere Verpressbarkeit auf als das gasverdüste. Im Kontakt mit NaCl-Partikeln verhaken die gemahlene Pulverpartikel durch die unregelmäßige Form besser und bilden mehr Sinterkontakte. Im Gegensatz dazu bilden die sphärischen Partikel nur Punktkontakte zu ihren nächsten Nachbarn. Im kaltverfestigten gemahlene Pulver ist zudem die treibende Kraft für die Eliminierung von Leerstellen höher, was ebenfalls zum besseren Sinterverhalten des Pulvers beiträgt.

Wenn gemahlene Pulver verwendet wird, ist ebenfalls eine sehr homogene Verteilung der Porosität im Inneren der Proben beobachtbar. Am Rand zeigen sich wiederum Ausbrüche und Agglomerationen von Poren, wie aus den Röntgen-Projektionen ersichtlich ist (Abbildung 4.11d und f). Das Grauwert histogramm (siehe Anhang, Abb. A.3b) dieser Projektion zeigt eine sehr enge Verteilung, was auf ein homogenes Gefüge deutet. Im Vergleich dazu zeigt das Grauwert histogramm der Probe aus gasverdüst Ausgangspulver (Abb. A.3a) eine sehr breite Verteilung der Grauwerte.

Weiterhin wurde das Pulver der Fraktion 45 im gasverdüst und gemahlene Zustand zu makroporösen Presslingen mit 30 % Porosität verpresst. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Schliffe sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Die eckigen Makroporen sind deutlich zu erkennen. Diese sind durch das Herauslösen der NaCl-Kristalle entstanden. In den Stegen zwischen den Poren befinden sich nur wenige Mikroporen, was auf die höhere Sinterfähigkeit des feineren Pulvers im Vergleich zur Fraktion 250 zurückzuführen ist. Auch im Kompaktmaterial ohne Platzhalterphase konnte mit dem feineren Pulver eine höhere Dichte erreicht werden (siehe Tabelle 4.2) als mit dem Pulver der Fraktion 250.

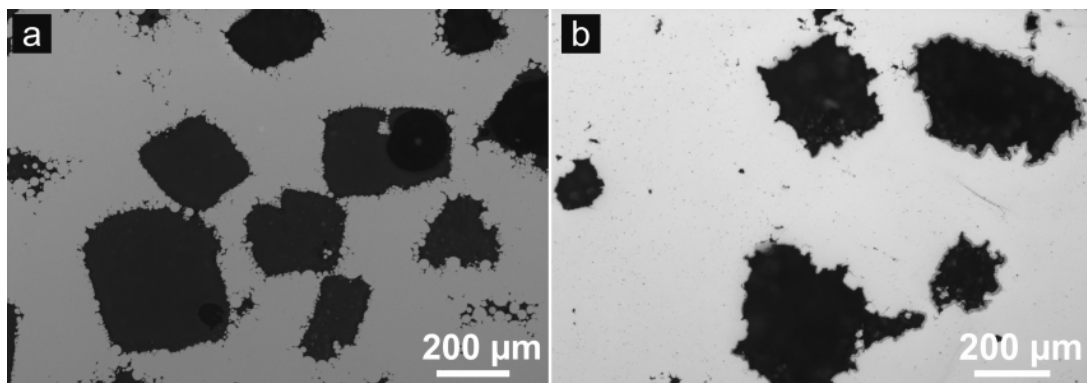


Abbildung 4.12: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Presslingen mit 30 % Porosität aus Pulver der Fraktion 45 a) gasverdüst und b) zusätzlich gemahlen

Die Makroporosität wurde durch die schrittweise Erhöhung des Anteils an Platzhalterphase gesteigert. Dies gelang mit dem gasverdüst Pulver der Fraktion 45. Die Proben, die mit dem Pulver der Fraktion 250 gepresst wurden (gasverdüst und auch zusätzlich gemahlen) hatten bei der Zugabe von >30 Vol.-% NaCl keine ausreichende mechanische Integrität nach dem Auswaschen des Platzhalters. Haben die Pulverpartikel die gleiche Größe wie die Platzhalterphasenpartikel, können sich nur wenige Pulverteilchen um ein Partikel der Platzhalterphase anordnen und dementsprechend nur wenige Kontaktstellen zum benachbarten Pulverpartikel ausbilden. Die wenigen sich ausbildenden Sinterhalse zwischen den Pulverpartikeln sind zu schwach, um der Struktur nach dem Heißpressen Halt zu geben. Mit dem gemahlene Pulver der Fraktion 45 ließ sich der Anteil an Porosität ebenso nicht über 30 % steigern. Die mittlere Teilchengröße

des Pulvers liegt hier bei $60\text{ }\mu\text{m}$ (vgl. Tablle 4.1), d. h. etwas größer als das Ausgangspulver ($d_{50}=11\text{ }\mu\text{m}$). Zudem lässt sich dieses Pulver aufgrund der Kaltverfestigung durch Heißpressen ohne Platzhalterphase nur bis zu einem Restporositätsanteil von ca. 5 % verdichten (vgl. Tabelle 4.2). Gemischt mit den spröden Natriumchloridkristallen der Platzhalterphase können nicht mehr als 30 % Platzhalterphase mit dem gemahlene Pulver der Fraktion 45 heißgepresst werden, um eine mechanisch stabile makroporöse Struktur zu generieren.

In Abbildung 4.13 sind die lichtmikroskopischen Querschnittsbilder von Proben mit 40-70 % Makroporosität gezeigt. Erwartungsgemäß werden die Stege zwischen den Makroporen mit zunehmender Makroporosität dünner. Zudem steigt die Mikroporosität in den Stegen. Bereits bei 50 % Porosität sind einzelne Pulverpartikel in den Stegen erkennbar. Bei 70 % sind die Partikel nur leicht angesintert, die Verbindung zwischen den Teilchen ist nur wenig ausgeprägt. Druck und Temperatur reichten offensichtlich nicht aus, um die Pulverpartikel zwischen den Natriumchloridkristallen zu versintern, es wurden lediglich erste Sinterhälse gebildet.

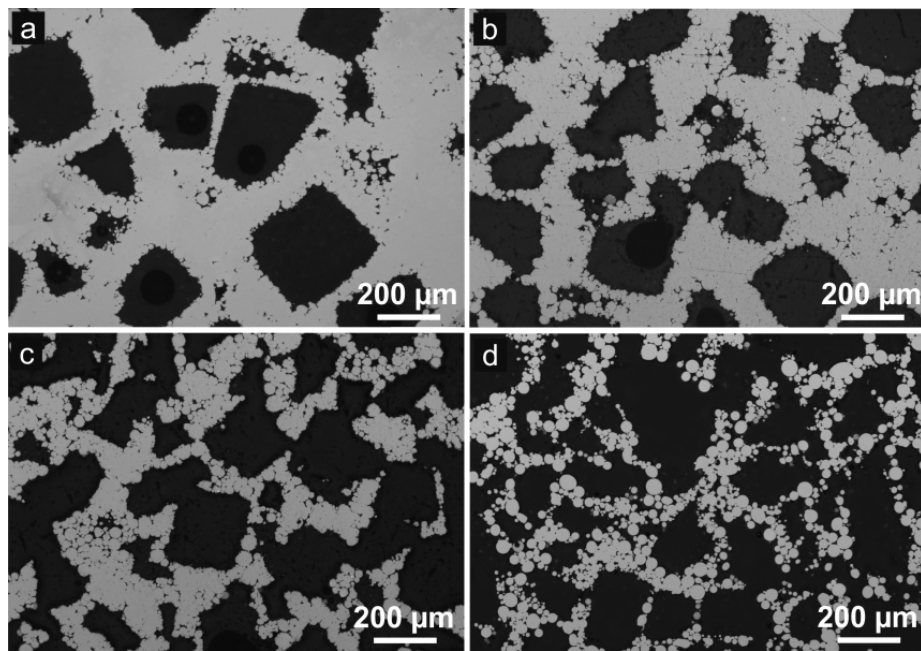


Abbildung 4.13: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Presslingen des Pulvers der Fraktion 45 mit a) 40 %, b) 50 %, c) 60 %, d) 70 % Porosität

Auch hier wurde die Verteilung der Makroporen mittels Röntgen-Computertomographie untersucht. In Abbildung 4.14 sind die rekonstruierten Schnitte von Proben mit 30 bis 60 % Porosität gezeigt und damit die Porenverteilung im Querschnitt entlang der Längsachse der Probe dargestellt. Die Proben mit 70 % Porosität waren nicht mechanisch bearbeitbar, konnten somit in keine regelmäßige Probengeometrie überführt werden, und waren damit nicht Gegenstand der X-CT-Untersuchungen. Bei der Probe mit 30 % Porosität gibt es kleine Bereiche, wo sich Natriumchloridpartikel agglomeriert haben. Die Porositätsverteilung von Proben mit 40 und 50 % Porosität ist sehr homogen verteilt über den Querschnitt. Bei der Probe mit 60 % Porosität erscheint der obere Teil der Probe dichter im Gegensatz zum unteren. Es ist bekannt, dass leichte und schwere Partikel in Mischungen zum Entmischen neigen [158]. Dem entgegen wirkt, wenn sich die Partikel signifikant in der Größe und Dichte unterscheiden (Ti-45Nb: $<45\text{ }\mu\text{m}$, NaCl: $125\text{--}300\text{ }\mu\text{m}$). Die kleinen Partikel legen sich dann um die größeren und die Mischung neigt nicht so stark zum Entmischen. Hier traten Entmischungserscheinungen zwischen den leichten Natriumchloridpartikeln und den schwereren Ti-45Nb-Pulverpartikeln beim Einfüllen in die Pressmatrize auf, selbst wenn vor dem Einfüllen in die Matrize eine hohe Mischungsgüte vorlag.

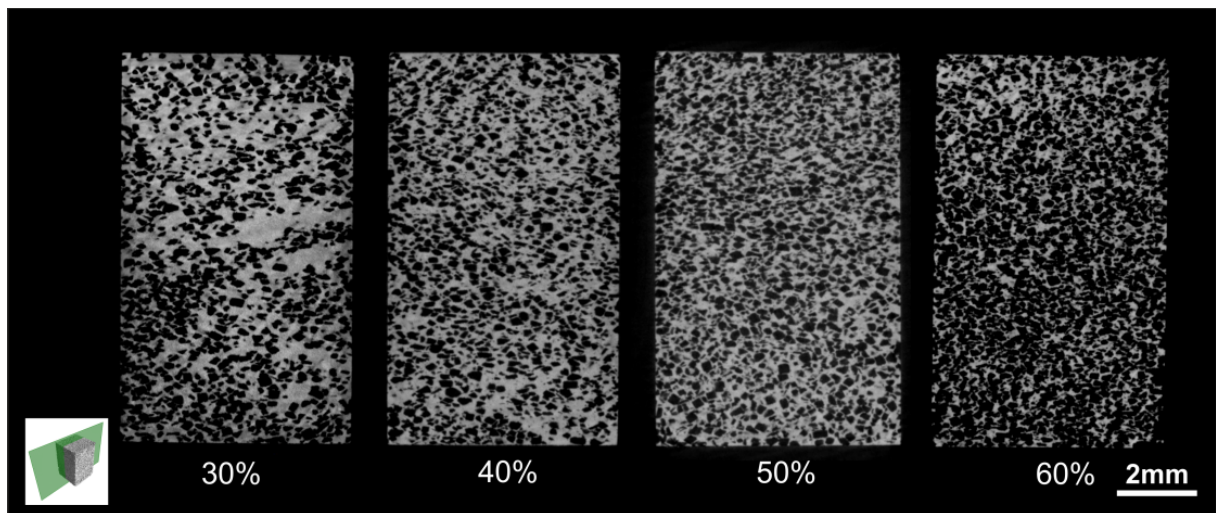


Abbildung 4.14: X-CT Schnittbilder des Querschnittes von Presslingen mit 30-60 % Porosität aus Pulver der Fraktion 45

Der Anteil an Porosität setzt sich zusammen aus der Makroporosität (Platzhalter) und der Mikroporosität, resultierend aus den Lücken zwischen den Pulverpartikeln in den Stegen. Eine semiquantitative Auswertung der Porosität wurde mittels X-CT realisiert. In den rekonstruierten Volumendateien wurde die Poren- und Stegphase durch ISO50-Schwellwertsetzung⁴ des Grauwertistogramms des 3D-Datensatzes bestimmt und die jeweiligen Volumina der Phasen errechnet. Bei allen untersuchten Porositätsstufen liegen die somit bestimmten Porositätswerte unter den Soll-Werten (siehe Tabelle 4.3⁵). Die Voxelgröße der Scans beträgt 10 μm . Damit werden alle Merkmale und Artefakte der Probe unterhalb dieser Größe nicht aufgelöst. Die Mikroporosität in den Stegen wird somit nicht bestimmt. Was aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 4.13) bereits deutlich wurde, konnte mittels X-CT semiquantitativ bestätigt werden: mit steigendem Platzhalterphasenanteil steigt der Anteil der Poren mit Größen unter 10 μm .

Mittels Helium-Pyknometrie wurde die Gesamtporosität der makroporösen Proben quantifiziert. Bei der Heliumpyknometrie wird das Volumen der Probe inklusive der offenen Poren bestimmt (vgl. Kapitel 3.4.5) und mit der Probenmasse dann die Dichte. Diese Dichte betrug bei den Proben aus dem Pulver der Fraktion 45 im gasverdünsten Zustand 5,73 g/cm³. Nach Gleichung 3.16 ergibt sich mit Reindichte des stranggepressten Ausgangsmaterials⁶ eine geschlossene Porosität von 0,2 % und ist somit zu vernachlässigen. Zur Bestimmung der Gesamtporosität war es notwendig, Proben herzustellen, die eine definierte Geometrie besitzen um das geometrische Volumen exakt zu bestimmen. Mit den zylindrischen Proben ($\varnothing=10\text{ mm}$) war dies nicht möglich, da nach dem Auswaschen, wie in Abbildung 4.11 bereits gezeigt, Ausbrüche an den Seiten zu beobachten waren. Es wurden Proben mit einem Durchmesser von 20 mm gepresst und aus diesen mittels Drahterosion Quader herausgetrennt, die eine Geometrie von 5x5x10 mm besaßen. Die geometrisch bestimmten Volumina und die aus den pyknometrischen Messungen erhaltenen Volumina wurden ins Verhältnis gesetzt und somit das Gesamtporenvolumen bestimmt. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

⁴Aus dem Grauwertistogramm des Datensatzes wird der mittlere Grauwert der Stegphase, sowie der mittlere Grauwert der Porenphase bestimmt. Der ISO50 wird dann nach folgender Gleichung berechnet: $\text{ISO50} = (\text{mittlerer Grauwert der Stegphase} + \text{mittlerer Grauwert der Porenphase})/2$.

⁵Die Werte resultieren aus einer exemplarischen Einfachbestimmung und geben nur einen Trend wieder. Es wurde daher keine Standardabweichung angegeben.

⁶5,74 g/cm³ (mittels Pyknometrie bestimmt)

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Porositätswerte von makroporösen Presslingen aus gasverdüstertem Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 45, bestimmt aus geometrischem und pyknometrischem Volumen und mittels Röntgen-Computertomographie (X-CT) durch Schwellwertsetzung nach ISO 50 Methode

Soll	30 Vol.-%	40 Vol.-%	50 Vol.-%	60 Vol.-%
geometrisch/pyknometrisch	31,6±0,5	40,6±0,003	50,2±0,08	63,0±1,34
CT	28	38	47	55

Die Porositätswerte aus der geometrisch/pyknometrischen Bestimmung sind bei jedem Porositätslevel nur um ca. 1-3 % höher als der vorgegebene Anteil an Platzhalterphase und weichen damit nur gering vom Soll-Wert ab. Für Proben aus dem gemahlenden Pulver der Fraktion 45 mit 30 % Platzhalterphase wurde mit einer Pyknometer-Dichte von 5,34 g/cm³ eine geschlossene Porosität von 3,9 % bestimmt. Mit einer offenen Porosität von 13,1 % ergibt sich für diese Proben eine Gesamtporosität von nur 17,0 %⁷, was sehr stark von Soll-Wert 30 % abweicht. Grund dafür sind Natriumchloridanhäufungen am Rand des Presslings, ähnlich wie in Abbildung 4.11e und f für die Proben mit Durchmesser 10 mm gezeigt ist. Die untersuchten Proben wurden jedoch aus der Mitte des Presslings mit Durchmesser 20 mm herausgetrennt, wo die Porosität dann nur noch 17 % betrug.

4.3.2 MECHANISCHE CHARAKTERISIERUNG DER MAKROPORÖSEN PROBEN

In Abschnitt 2.3.3 wurde bereits darauf eingegangen, dass das mechanische Verhalten von porösen Metallen sich von dem kompakter unterscheidet und die Versuchsführung angepasst werden muss. DIN 50134 schlägt für die Prüfung von Proben mit mehr als 50 % Porosität vor, eine zylindrische oder quaderförmige Probengeometrie mit einem Seitenlängen zu Höhen-Verhältnis von 1,5 bis 2 zu verwenden. Zudem sollen in jede Raumrichtung mindestens 10 Poren liegen, um den Einfluss von Inhomogenitäten der Struktur zu reduzieren [80]. Dem wurde Rechnung getragen, indem zunächst zylindrische Presslinge (Ø10 mm, Höhe 10 mm) geprüft wurden. Dies entspricht der Geometrie, die die Proben nach dem Heißpressen in einer Matrice mit Durchmesser 10 mm haben. Einige Proben wiesen jedoch nach dem Austreiben des Platzhalters kleine Ausbrüche am Rand auf, was bei der mechanischen Prüfung keine reproduzierbaren Ergebnisse brachte. Abbildung 4.15a zeigt drei Druckspannungs-Stauchungskurven von zylindrischen Proben mit 30 % Porosität. Erst ab ca. 10 % Stauchung weisen die Kurven einen ähnlichen Verlauf auf.

Es wurde dazu übergegangen, wie im vorangegangenen Kapitel bereits bei der Bestimmung der Dichte erwähnt, makroporöse Proben mit einem Durchmesser von 20 mm zu pressen und anschließend aus diesen die Proben mittels Drahterosion herauszutrennen. Da es beim Erodieren von Zylindern wiederum zu Ausbrüchen kam, wurde eine quaderförmige Geometrie gewählt, die sich ohne Ausbrüche an den Seiten fertigen ließ. Abbildung 4.15b zeigt drei Druckspannungs-Stauchungskurven von Proben mit quaderförmiger Geometrie, deren Verläufe sehr gut übereinander liegen. Die Reproduzierbarkeit ist hier deutlich verbessert.

⁷Bei der Berechnung wurde mit 5,56 g/cm³ als Reindichte des Materials gerechnet, die sich nach Gleichung 4.1 ergibt, da durch das Mahlen $\omega=0,2$ Ma.-% NaCl mit im Werkstoffgefüge sind.

$$\rho = \frac{\rho_{NaCl} \cdot \rho_{Ti-45Nb}}{\omega \rho_{Ti-45Nb} + \rho_{NaCl} - \omega \rho_{NaCl}} \quad (4.1)$$

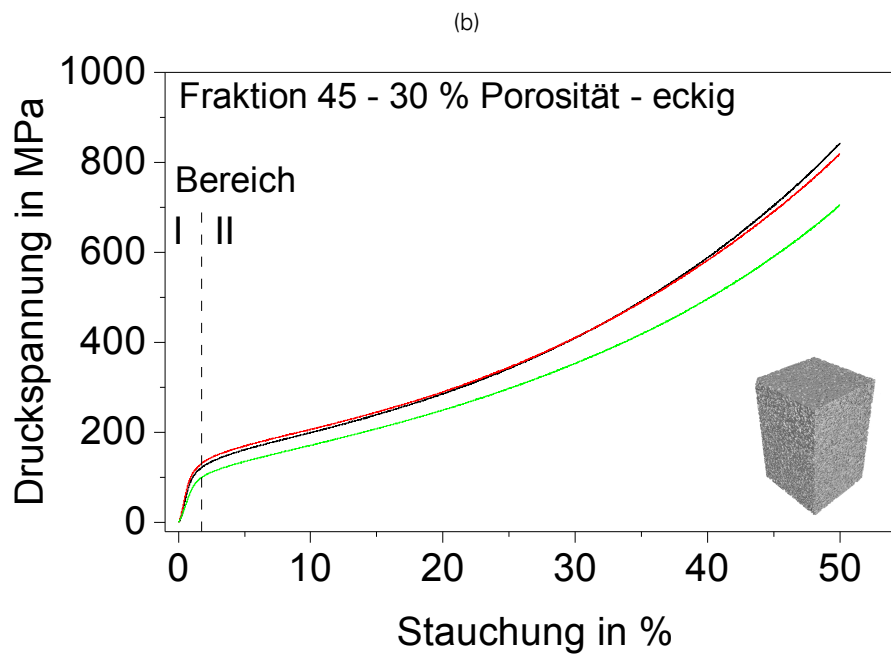
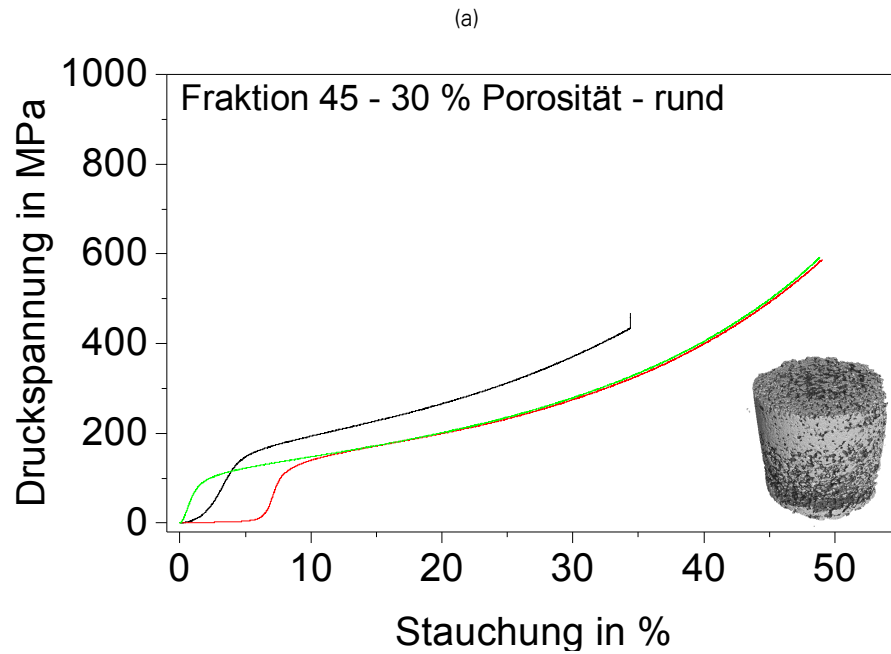


Abbildung 4.15: Druckspannungs-Stauchungskurven für Proben mit 30 % Porosität aus Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 45 mit a) runder Geometrie $\varnothing 10$ mm, $h=10$ mm und b) eckiger Geometrie $5 \times 5 \times 10$ mm

Ebenfalls in Kapitel 2.3.3 wurde die nur bedingte Vergleichbarkeit von Studien zur Herstellung von porösen pulvermetallurgisch hergestellten Materialien diskutiert. Die Zahl der Prozessparameter ist groß und das Zusammenspiel der Parameter beeinflusst die Eigenschaften des Materials stark. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit alle Prozessschritte ebenso mit gasverdünstem cp-Titan-Pulver der Firma TLS durchgeführt ($d_{50}=18\text{ }\mu\text{m}$, O-Gehalt: $0,185\pm 0,0007\text{ Ma.-%}$), um die Ergebnisse für die Ti-45Nb Proben mit denen eines gleich produzierten Referenzmaterials zu vergleichen.

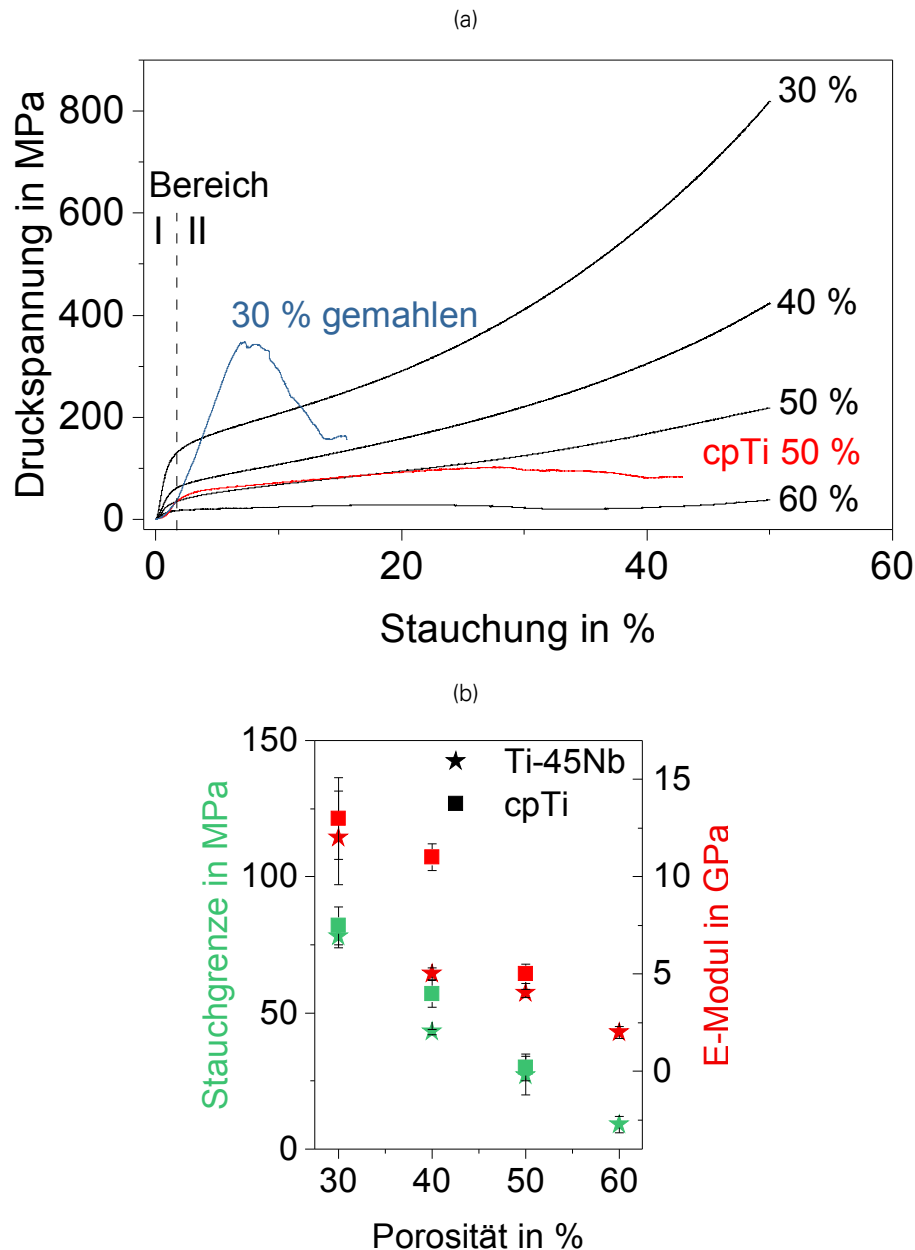


Abbildung 4.16: a) Druckspannungs-Stauchungskurven für Presslinge aus dem Pulver der Fraktion 45 in eckiger Geometrie mit 30 bis 60 % Porosität und aus cp-Titan Pulver mit 50 % Porosität b) Stauchgrenze und E-Modul heißgepresster Proben aus Ti-45Nb Pulver der Fraktion 45 und cp-Titan in Abhängigkeit der Porosität; Werte siehe Anhang Tabelle A.3

Die quaderförmigen Probengeometrien mit Porositätswerten zwischen 30 und 60 % wurden im Druckversuch getestet. Repräsentative Kurven sind in Abbildung 4.16 gezeigt. Die Kurven weisen zwei Deformationsbereiche auf, ähnlich wie in anderen Arbeiten für cp-Titan und Ti-Nb-Zr beschrieben [64, 159, 160]. Der initiale Bereich I ist durch einen starke Zunahme der Spannung

mit zunehmender Stauchung gekennzeichnet. Der Bereich II zeichnet sich durch einen weiten Bereich plastischer Verformung aus. Es wurde nicht der in Abschnitt 2.3.3 beschriebene Kurvenverlauf mit Plateau erhalten. Erst bei Proben mit 60 % Porosität deutete sich eine Plateauregion im Kurvenverlauf an. Die Bestimmung der Kennwerte konnte daher nicht, wie in DIN 50234 vorgeschlagen, erfolgen. Zur Bestimmung der Plateauspannung sollen, wenn kein echtes Plateau vorhanden ist, der Mittelwert der Spannungswerte bei 20 bzw. 40 % Stauchung errechnet werden. Bei 70 % dieses Mittelwertes befindet sich dann der Startpunkt der Hysterese zur Bestimmung der strukturabhängigen Steifigkeit. Betrachtet man z. B. den Kurvenverlauf der Probe mit 50 % Porosität, würde der Hysteresestartpunkt nach Norm bestimmt bei ca. 84 MPa liegen (vgl. Abbildung 4.16a). Dieser Punkt liegt nicht mehr im elastischen Verformungsbereich, deshalb wurde von einer Bestimmung der Plateauspannung nach Norm abgesehen. Dieses Vorgehen wird auch nur für Proben mit mindestens 50 % Porosität vorgeschlagen. Um alle Proben gleich zu testen, wurde von der Bestimmung der Struktursteifigkeit abgesehen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stand zunächst im Vordergrund. Die Bestimmung des E-Moduls der porösen Strukturen mittels Ultraschall ist gut geeignet zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften von porösen metallischen Strukturen. Die für die Proben, die ohne Platzhalterphase hergestellt wurden, verwendeten Ultraschall-Messköpfe mit den Messfrequenzen 20 MHz und 100 MHz zu hochfrequent und ließen eine Messung der porösen Strukturen nicht zu. Um die elastischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben jedoch besser in die Literatur einordnen zu können, wurde wie auch in den in Kapitel 2 betrachteten Studien der E-Modul aus dem Anstieg der (quasi-)elastischen Geraden bestimmt. An dem Punkt, an dem der Kurvenverlauf die quasi-elastische Gerade verlässt, wurde die Stauchgrenze abgelesen. Die so erhaltenen Werte für E-Modul und Druckfestigkeit sind in Abbildung 4.16b für Ti-45Nb und die cp-Titan-Referenz über der Porosität aufgetragen. Für Ti-45Nb wird bei 30 % Porosität eine Stauchgrenze von 78 MPa erreicht. Diese sinkt mit zunehmender Porosität fast linear bis 60 % auf 9 MPa ab. Die Stauchgrenze der cp-Titan-Proben ist nur minimal höher, bei 30 % Porosität liegt sie bei 82 MPa und sinkt bis 50 % auf 30 MPa ab. Das Prüfen von cp-Titan-Proben mit einem Platzhalteranteil von >50 % war nicht möglich, da diese nach dem Austreiben des Platzhalters keine mechanische Integrität besaßen. Die Werte für den E-Modul nehmen ebenfalls mit zunehmender Porosität ab, zeigen jedoch keinen so eindeutigen linearen Trend. Dies ist auf die Bestimmung aus dem Anstieg der (quasi-)elastischen Gerade zurückzuführen. Wie in Abschnitt 2.3.3 diskutiert wurde, ist der linear-elastische Bereich bei porösen Materialien nur minimal ausgeprägt. Sobald minimale Druckkräfte wirken, kommt es zur mikroplastischen Deformation in der Probe und es werden nicht mehr die elastischen Verformungseigenschaften der Probe gemessen.

In Abbildung 4.16a ist eine Druckspannungs-Stauchungskurve von cp-Titan mit 50 % Porosität gezeigt. Die Stauchgrenze von cp-Titan (30 ± 5 MPa) liegt innerhalb der Standardabweichung der Ti-45Nb-Proben mit 50 % Porosität (27 ± 7 MPa). Die cp-Titan-Proben erreichen ihre Druckfestigkeit bei ca. 26 % Stauchung und entfestigen anschließend. Die Ti-45Nb-Proben lassen sich bis 50 % Stauchung ohne Ausbrüche oder Versagen der Struktur verdichten (siehe Abbildung 4.17 links: Ti-45Nb Proben vor und nach dem Druckversuch), zurückzuführen auf die hohe Duktilität des Ti-45Nb Massivmaterials. Die cp-Titan-Probe zeigt ein deutliches Versagen der Struktur mit Ausbrüchen an der Seite (siehe Abbildung 4.17 rechts: Proben aus cp-Titan vor und nach dem Druckversuch). Die Versuche wurden, wie es DIN 50134 vorschlägt, bei 50 % Stauchung gestoppt, wenn die Probe nicht vorher versagte. Durch die gleiche Prozessierung des Ti-45Nb-Pulvers und des cp-Titan-Pulvers in Verbindung mit der gleichen Größe und Verteilung der Platzhalterphase kann der Einfluss des Stegmaterials in den porösen Strukturen beschrieben werden. Die Festigkeit von Ti-40Nb im Gusszustand liegt deutlich unter der von cp-Titan (vgl. Kapitel 2.1 und Kapitel 2.2.2). Im makroporösen Formkörper ist dieser Festigkeitsunterschied jedoch nicht mehr so deutlich. Vielmehr dominiert die hohe Duktilität der Ti-Nb Legie-

ung das Verformungsverhalten, da sich die porösen Strukturen aus Ti-45Nb im Druckversuch wie oben gezeigt, bis 50 % Stauchung ohne Ausbrüche verdichten lassen.

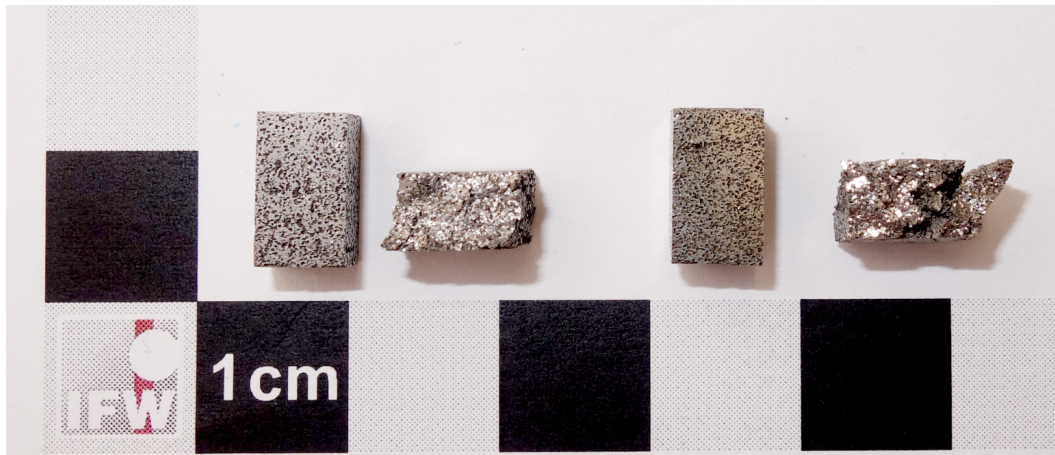


Abbildung 4.17: Makroporöse Presslinge mit 50 % Porosität aus Ti-45Nb Pulver der Fraktion 45 (links) und cp-Titan (rechts) vor und nach dem Druckversuch

Durch das Mahlen des gasverdünsten Ausgangspulvers wurde in heißgepressten Proben ohne Platzhalterphase ein Anstieg der Festigkeit erreicht (siehe Kapitel 4.2.1). Dies konnte auch in porösen Presslingen mit 30 % (laut Dichtebestimmung nur 17 %) Porosität erreicht werden. Mit dem gemahlten Pulver der Fraktion 45 war es möglich, reproduzierbare Probengeometrien herzustellen, die im Vergleich zu Ti-45Nb-Proben aus gasverdünstem Pulver und cp-Titan-Proben (hier nicht gezeigt) eine deutlich höhere Stauchgrenze von 263 MPa zeigten (vgl. Abbildung 4.16a). Jedoch ist dies auch mit einer deutlich reduzierten Duktilität verbunden. Die Proben erreichen ihre Druckfestigkeit bereits bei weniger als 10 % Stauchung, danach kollabiert die Struktur und bricht spröde auseinander.

Eine direkter Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten ist aufgrund der großen Anzahl an Prozessparametern nur bedingt möglich. In Kapitel 2.3.2 wurden makroporöse β -Titanlegierungen und der Einfluss der Herstellungsparameter auf die resultierenden Eigenschaften beschrieben. Werden die reinen Kennwerte der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten makroporösen Ti-45Nb Presslinge mit 60 % Porosität mit denen der in Tabelle 2.3 auf Seite 15 zusammengefassten Studien betrachtet, liegt die Stauchgrenze mit 9 MPa deutlich niedriger. Der E-Modul der Strukturen ist mit 2 GPa sehr klein, liegt jedoch damit sehr nah an dem des spongiösen Knochens (Tabelle 2.1 auf Seite 5). Die Art der Bestimmung des E-Moduls aus dem Anstieg der quasi-elastischen Geraden der Druckspannungs-Stauchungs-Kurven wurde bereits kritisch diskutiert. Sie ist jedoch auch für Knochen, poröse Knochenzemente und poröse metallische Strukturen gängige Praxis [47, 161–164]. Allgemein stimmten die mechanischen Eigenschaften, d. h. die Stauchgrenze und der E-Modul mit den Werten für spongiösen Knochen überein (vgl. Tabelle 2.1), was heißgepresstes makroporöses Ti-45Nb zu einem vielversprechenden metallischen Knochenersatzmaterial macht.

Verformungsverhalten makroporöser Proben im unterbrochenen Druckversuch

Im quasistatischen Druckversuch wird die zu untersuchende Probe bis zu 50 % Stauchung zusammengedrückt und der Verlauf der Druckspannungs-Stauchungskurve ausgewertet. Im Folgenden soll exemplarisch das Verformungsverhalten einer makroporösen Ti-45Nb Probe mit 50 % Porosität anhand tomographischer Daten verfolgt werden. Dazu wurde der Druckversuch nach bestimmten Stauchungswerten gestoppt und der Verformungszustand der Probe mittels X-CT analysiert. Die Stauchung wurde dabei immer auf die Ausgangshöhe bezogen.

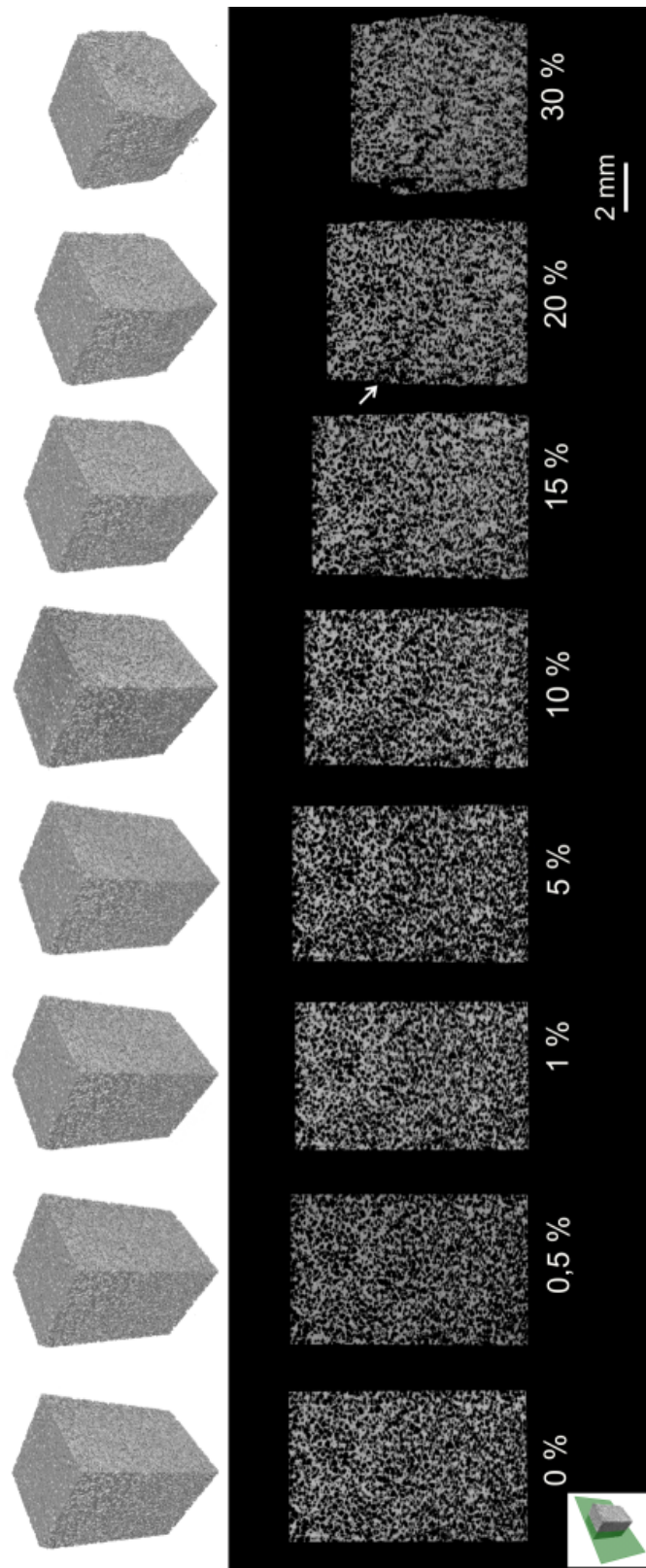


Abbildung 4.18: X-CT 3D-Rekonstruktionen einer Probe mit 50 % Porosität aus Pulver der Fraktion 45 nach der angegebenen Stauchung bezogen auf die Ausgangshöhe; unten: Schnittbilder aus der Mitte der jeweiligen 3D-Rekonstruktion entlang der Höhe

In Abbildung 4.18 sind die rekonstruierten Volumina und die Schnittbilder nach den angegebenen Stauchungen gezeigt. Bis 5 % Stauchung sind keine sichtbaren Schäden an der Probe zu erkennen. Bei 10 % Stauchung hat die Höhe merklich abgenommen und ein leichtes Ausbauchen ist im Schnittbild zu sehen. Dieses nimmt mit zunehmender Stauchung zu. Bei 20 % Stauchung wird ein Deformationsband im Inneren sichtbar, was in einem Winkel von 30-35° zur Grundfläche verläuft (weißer Pfeil in Abb. 4.18). Dieser Winkel liegt deutlich unter dem typischerweise nach dem Schmid'schen Schubspannungsgesetz beobachteten Winkel von 45°. Özbilen et al. [159] berichten in ihrer Studie zu porösem cp-Titan, das mit Natriumchlorid als Platzhalterphase hergestellt wurde, von sich im Druckversuch bildenden Deformationsbändern, die in einem Winkel von 30-35° zur Grundfläche verlaufen. Sie begründen die Abweichung zu 45° mit der Anisotropie von porösen Titanmaterialien, die durch uniaxiales Pressen mit Platzhalterphase hergestellt werden. Die Platzhalter und damit auch die resultierenden Poren haben eine bevorzugte Orientierung senkrecht zur Pressrichtung. Dies ist auch in den Schnittbildern in Abbildung 4.14 an den makroporösen Ti-45Nb Proben zu beobachten. Bei 30 % Stauchung baucht die Probe weiter deutlich aus, es bilden sich jedoch keine weiteren Deformationsbänder. Diese qualitative Auswertung soll nun mit einer quantitativen unterlegt werden. Dazu wurde das Verformungsverhalten und die Porositätsverteilung der Proben aus den Schnittbildern entlang der Probenhöhe ermittelt. Die Schnittbilder wurden dafür aus den rekonstruierten X-CT-Datensätzen entlang der Höhe exportiert und mit dem Bildverarbeitungsprogramm ImageJ ausgewertet. In den 8-bit Graustufenbildern wurde mit der ISO50-Schwellwertbestimmung die Fläche der Stege von der der Poren im Bild getrennt. Von jedem binarisierten Schnittbild wurde in einer Stapelverarbeitung der mittlere Grauwert berechnet. Dieser korreliert mit der mittleren Dichte des Materials. Der Abstand zwischen den Schnittbildern ist definiert durch die Voxelgröße, hier 10 µm.

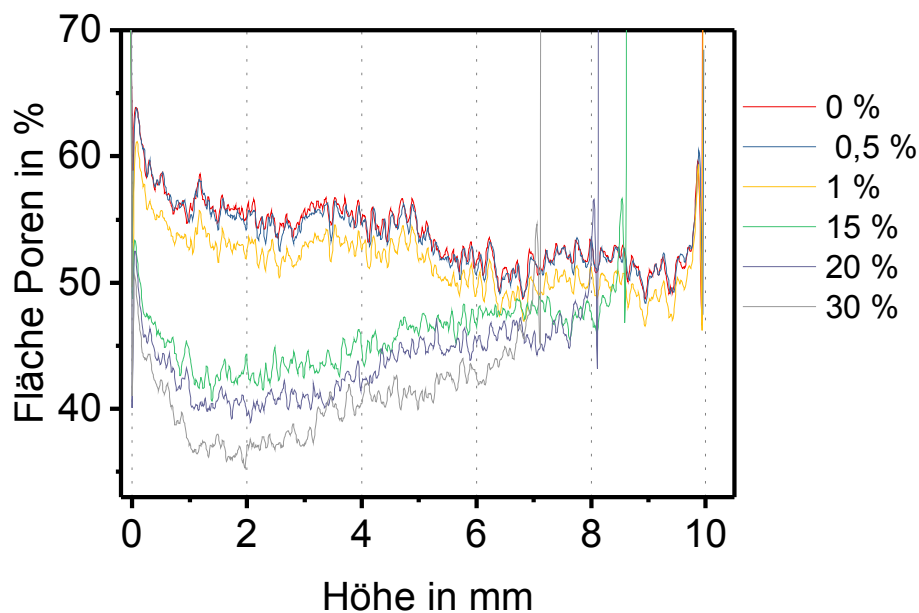


Abbildung 4.19: Lokale Flächenporositäts-Profile einer Probe mit 50 % Porosität nach der angegebenen Stauchung

Wird die lokale Flächenporosität entlang der Höhe bestimmt, wird ein charakteristisches Dichteprofil aufgenommen, wie in Abbildung 4.19 für den Ausgangszustand (0 %) und die Kompressionszustände bei 0,5; 1; 15; 20 und 30 %, gezeigt. Die durchdrungenen Oberflächen der Probe sind auch im Porositätsprofil dargestellt, um die mit der Röntgen-Computertomographie verbundenen Randeffekte deutlich zu machen. Diese führen zu dunkleren Grauwerten an den Kanten der Probe, bevor der Grauwert dann außerhalb der Probe zu 100 %, d. h. 100 % Luft

(Poren) ansteigt. Im Ausgangszustand bei 0 % Stauchung weist die Probe kein konstantes Porositätslevel entlang der Probenhöhe auf. Im unteren Bereich der Probe ist die Porosität höher. Bei 0,5 % Stauchung ändert sich der Porositätsverlauf nur unwesentlich. Ab 1 % Stauchung verändert sich der prinzipielle Dichteverlauf der Probe nicht, wird aber zu niedrigeren Porositätswerten verschoben, d. h. die Probe wird gleichmäßig verdichtet. Bei 15 % Stauchung hat der untere Teil der Probe sich deutlich verdichtet, was mit zunehmendem Stauchungsniveau immer ausgeprägter wird. Die Bereiche mit initial höherer Porosität im unteren Bereich verdichten demzufolge bevorzugt. Im Schnittbild der Probe bei 30 % Stauchung in Abbildung 4.18 sind im oberen Bereich die noch unverformten eckigen Poren der ehemaligen Natriumchloridkristalle zu erkennen, währenddessen im unteren Bereich die Poren deutlich deformiert wurden.

Zur Erzeugung makroporöser Ti-45Nb Strukturen wurde gasverdüsetes und zusätzlich gemahlenes Ti-45Nb Pulver mit Natriumchloridpulver als Platzhalter heißgepresst. Das NaCl wurde zur Erzeugung der Poren anschließend herausgewaschen. Die Gefügeentwicklung in den Stegen verläuft analog der Proben, die ohne Platzhalterphase hergestellt wurden. Die Erzeugung von Proben mit einer Porosität von mehr als 30 % war nur mit dem feinen Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 45 mit Partikelgrößen $< 45 \mu\text{m}$ möglich. Mit Erhöhung der Porosität nahm die Dicke der Stege ab und der Anteil der Mikroporosität in den Stegen stieg, was mittels Röntgen-Computertomographie gezeigt wurde. Mittels Heliumpyknometrie wurde der Gesamtanteil der Porosität bestimmt. Das zugegebene Volumen an Platzhalterphase stimmt mit der resultierenden Gesamtporosität überein.

Die mechanischen Eigenschaften wurden im Druckversuch ermittelt. Die Prüfung von zylindrischen Geometrien, teilweise mit Ausbrüchen an den Seiten, war nicht zielführend. Mit nachbearbeiteten quaderförmigen Probengeometrien konnten reproduzierbare Druckversuchsergebnisse erzielt werden. Im Vergleich zum gleich prozessierten makroporösen cp-Titan zeigen die makroporösen Ti-45Nb Proben ein sehr duktileres Verhalten. Makroporöse Proben mit 17 % Porosität aus dem gemahlten Pulver der Fraktion 45 zeigen höhere Festigkeiten als cp-Titan, das im Rahmen dieser Arbeit auf die gleiche Weise prozessiert wurde, die Duktilität ist jedoch reduziert. Die Stauchgrenze von 263 MPa ist vergleichbar mit der Stauchgrenze einer 12,5 % porösen β -Ti-15Mo Legierung, die mit NH_4HCO_3 als Platzhalterphase kaltgepresst und gesintert wurde (ca. 280 MPa) [54]. Die Bruchdehnung ist jedoch mit etwa 13 % geringer als in der Literatur beschrieben (ca. 22 % [54]).

Eine eingehende mechanische Charakterisierung im unterbrochenen Druckversuch zeigt das Verdichtungsverhalten einer makroporösen Ti-45Nb Probe mit 50 % Porosität. Allgemein können mit makroporösem Ti-45Nb mechanische Eigenschaften erreicht werden, die denen des spöngiösen Knochens sehr gut entsprechen. Die hohe Duktilität zeigt zudem die hohe Schadstoleranz dieser Strukturen.

5 ELEKTRODEPOSITION VON STRONTIUM-MODIFIZIERTEM HYDROXYLAPATIT (Sr-HAP) ALS BIOAKTIVE OBERFLÄCHENBESCHICHTUNG

5.1 VERSUCHE MIT MASSIVEN Ti-45Nb SUBSTRATEN

Die elektrochemische Abscheidung bietet im Gegensatz zu vielen physikalischen Methoden die Möglichkeit, auch komplex geformte Teilegeometrien mit inneren Oberflächen mit nanokristallinem Hydroxylapatit (HAP) zu beschichten. Zum fundamentalen Verständnis der ablaufenden Mechanismen, auch im Hinblick auf die Substitution mit Strontium, sind Studien zur Elektrodeposition an zunächst planaren Modells substraten mit definierter Oberfläche hilfreich, weshalb zunächst das stranggepresste kompakte Ti-45Nb Ausgangsmaterial als Substrat diente.

5.1.1 REAKTIONSABLÄUFE IN AB- UND ANWESENHEIT VON STRONTIUMIONEN

Im Folgenden werden die Reaktionsabläufe bei der Hydroxylapatitabscheidung mit und ohne Strontium-Substitution mittels potentiodynamischer Messungen betrachtet. Die gewählte Elektrolytkonzentration basiert auf einer Arbeit von Wolf-Brandstetter et al. [118], in der die Hydroxylapatitabscheidung mit der Ko-Deposition von Kupfer untersucht wurde (vgl. Kapitel 2.4.3). Für die Elektrolytlösung wurden die Salze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in destilliertem Wasser gelöst. Ausgehend von einer strontiumfreien Lösung (Sr0) mit $1,67 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mol $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ wurde das Calciumnitrat in der Lösung mit 10 bzw. 50 % Strontiumnitrat ersetzt (Sr10 bzw. Sr50). In der Elektrolytlösung Sr100 erfolgte eine komplette Substitution des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mit $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (vgl. Tabelle 3.3 auf Seite 40). Es wurde zunächst die strontiumfreie Elektrolytlösung Sr0 untersucht. Für die HAP-Abscheidung spielen ausschließlich kathodische Prozesse eine Rolle, daher wurde im Experiment ausgehend vom Ruhepotential in kathodische Richtung bis zum Umkehrpotential von -2 V vs. Ag/AgCl und zurück zum Ruhepotential polarisiert. Im zugehörigen Stromdichte-Potentialdiagramm (Abbildung 5.1) konnten, ähnlich wie in anderen Studien bereits beschrieben [108, 165], drei Potentialbereiche identifiziert werden, denen verschiedene Reaktionen zugeordnet wurden. Kuo et al. [165] beschrieben

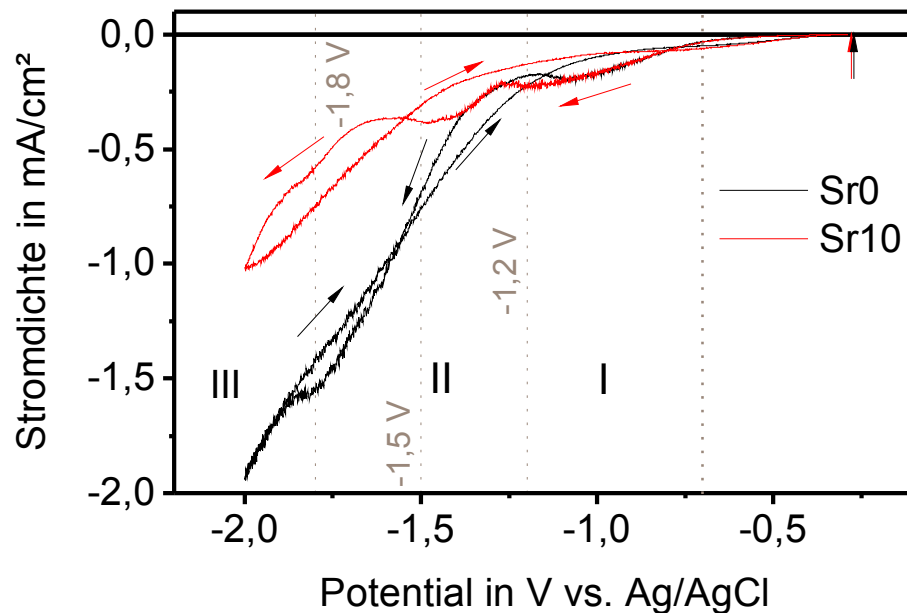
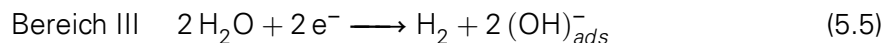
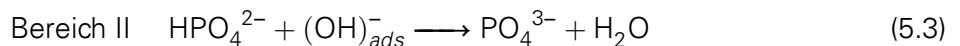
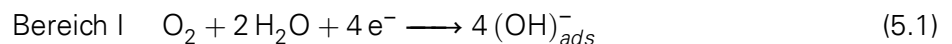


Abbildung 5.1: Kathodische Stromdichte-Potentialkurve von Ti-45Nb in Elektrolytlösung Sr0 und Sr10, bei 60 °C, aufgenommen mit einer Potentialvorschubrate von 1 mV/s; die senkrechten Pfeile markieren jeweils das Ruhepotential

die folgenden Reaktionen für die jeweiligen Potentialbereiche:



Die drei Bereiche wurden in der vorliegenden Arbeit wie folgt bestimmt. In Bereich I (-0,7 bis -1,2 V vs. Ag/AgCl) findet die Reduktion von Sauerstoff zu Hydroxidionen nach Gleichung 5.1 statt. Im Potentialbereich II (-1,2 bis -1,8 V vs. Ag/AgCl) wird das Dihydrogenphosphation schrittweise zum Phosphation reduziert (Gleichung 5.2 bis 5.4). Bereich III (ab -1,8 V vs. Ag/AgCl) ist geprägt durch die Wasserzersetzung (Gleichung 5.5). Zudem werden alle ablaufenden Reaktionen durch die Wasserzersetzung überlagert, was sich in einem graduellen Anstieg der kathodischen Stromdichte äußert.

Studien zum Abscheidemechanismus des Hydroxylapatits [165, 166] zeigten, dass die chemische Fällung von HAP vorwiegend in einem Potentialbereich von -0,4 bis -1,6 V vs. Ag/AgCl abläuft. Daher sind die Potentialbereiche I und II des in Abbildung 5.1 gezeigten Stromdichte-Potentialdiagramms für Sr0 die für die Abscheidung interessanten, hier laufen Reaktionen 5.1 bis 5.4 ab. Der pH-Wert in der Nähe der Kathode steigt durch an der Kathodenoberfläche adsorbierte OH⁻-Ionen. Positiv geladene Ca²⁺-Ionen migrieren zur Kathode und fällen dort mit elektrochemisch produzierten PO₄³⁻-Ionen nach Gleichung 2.25 (Kapitel 2.4.2, Seite 26) zu Hydroxylapatit aus. Im Potentialrücklauf gibt es keine korrespondierenden Stromdichtepeaks, folglich werden die Schichten nicht wieder aufgelöst. In Potentialbereich II wurde für die Elektrolytlösung Sr0 kein eindeutiger Stromdichtepeak gefunden, der auf eine Reduktion der Hydrogenphosphatanionen in der Lösung hindeutet. Für weitere Untersuchungen wurde ein Abscheidopotential von -1,2 V vs. Ag/AgCl am Rand von Potentialbereich II festgelegt, um möglichst weit vom Bereich der Wasserzersetzung entfernt abzuscheiden.

Werden 10 % der Calciumionen in der Elektrolytlösung Sr0 durch Strontiumionen ersetzt (Sr10), verändert sich der Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve (Abbildung 5.1). Die Gesamtstromdichte verringert sich. Der Ablauf der Reduktion des $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ist offenbar inhibiert. Weiterhin sind drei Stromdichtepeaks zu beobachten bei -1,2 V, -1,5 V und -1,8 V vs. Ag/AgCl (vgl. Abbildung 5.1). Der erste und letzte Peak sind ebenso in der Stromdichte-Potentialkurve der strontiumfreien Elektrolytlösung Sr0 zu erkennen. Calcium und Strontium sind chemisch sehr ähnlich, sie bilden beide bei Dissoziation ihrer Salze zweiwertige Anionen. Diese werden dann über oben beschriebene Fällungsreaktion in die Hydroxylapatit-Schicht eingebaut. Strontiumionen können im HAP-Gitter an die Calciumpositionen eingebaut werden [128, 129] (vgl. Kapitel 2.4.3). Somit ist der Verlauf der Stromdichte-Potentialkurven, gemessen in der strontiumfreien und in der 10 % substituierten Elektrolytlösung Sr10 unter Verwendung planarer Ti-45Nb-Elektroden sehr ähnlich.

Der Strontiumionengehalt in der Elektrolytlösung wurde schrittweise erhöht und schließlich der gesamte Calciumionenanteil durch Strontiumionen ersetzt (Elektrolytlösung Sr100). Die Stromdichte-Potentialkurven von Ti-45Nb in Sr10, Sr50 und Sr100 Elektrolytlösung sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Der ansteigende Strontiumgehalt in der Lösung verändert den Reaktionsablauf. Werden 50 % der Calciumionen in der Lösung mit Strontiumionen ersetzt (Sr50), dann ist der dreistufige Reaktionsverlauf nicht mehr so ausgeprägt und die Gesamtstromdichte nimmt im Vergleich zu Sr0 und Sr10 weiter ab. Die gleichzeitige Anwesenheit von Calcium- und Strontiumionen hat eine inhibierende Wirkung auf den Gesamtladungstransfer an der Kathodenoberfläche und damit auch auf die $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ -Reduktionsschritte. Der Ionenradius des Strontiums ist etwas größer als der des Calciums ($\text{Ca}^{2+}=0,100\text{ nm}$, $\text{Sr}^{2+}=0,116\text{ nm}$ [167]), was zu einer sterischen Hinderung bei der Fällungsreaktion führen könnte. Es wurde für die Elektrolytlösung Sr50 ein Abscheidepotential von -1,4 V vs. Ag/AgCl für weitere Studien festgelegt, da es etwa in der Mitte des Potentialbereiches II liegt. Werden in der Elektrolytlösung Calciumionen vollständig durch Strontiumionen ersetzt (Sr100), dann steigt die Gesamtstromdichte wieder an und ist ähnlich hoch wie in der strontiumfreien Elektrolytlösung Sr0. Der dreistufige Reaktionsablauf ist kaum noch zu erkennen. Für die Elektrolytlösung Sr100 wird ein Abscheidepotential von -1,3 V vs. Ag/AgCl festgelegt. Durch die hohe Überspannung wird während der kathodischen Polarisation aufgrund der Wasserzersetzung sehr viel Hydroxid gebildet, was zu einem Anstieg des pH-Wertes in der Lösung führt. Die Reaktionsbedingungen im Rücklauf in anodische Richtung entsprechen somit nicht mehr dem Ausgangszustand. Auch die Gasblasenbildung bei der Wasserzersetzung und die sich ausbildende Monolage HAP führen zu veränderten Reaktionsbedingungen im Rücklauf.

Die identifizierten Abscheidepotentiale werden mit zunehmendem Strontiumionengehalt in der Elektrolytlösung anodischer. Zudem nimmt mit zunehmendem Strontiumionengehalt (in Anwesenheit von Calciumionen) durch einen Überlagerungseffekt von Strontium- und Calciumionen der Ladungstransfer in der Lösung und damit die Stromdichte ab. Liegen entweder nur Calciumionen oder nur Strontiumionen in der Elektrolytlösung vor, so sind die Verläufe der Stromdichte-Potentialkurven annähernd gleich und der Ladungstransfer ist weniger inhibiert (vgl. Abbildung 5.1 und 5.2).

5.1.2 POTENTIOSTATISCHE ABSCHIEDUNG UND SCHICHTCHARAKTERISIERUNG

Es wurden nun unter Aufprägung bei den in den potentiodynamischen Polarisationsstudien bestimmten kathodischen Potentialen Studien zur kontinuierlichen potentiostatischen Abscheidung durchgeführt. Im Hinblick auf die spätere Abscheidung auf porösen Materialien, die eine technisch bedingte Rauheit aufweisen, wurden die Ti-45Nb Substrate für die elektrochemische Abscheidung nur bis zu einer Körnung von P1200 geschliffen, was einer gemittelten Rautiefe R_z von $7,96\pm0,3\text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Voruntersuchungen zeigten, dass ein Unterschied in der Rauigkeit keinen signifikanten Einfluss auf die HAP-Abscheidung hat [108]. Die erhaltenen Schichten

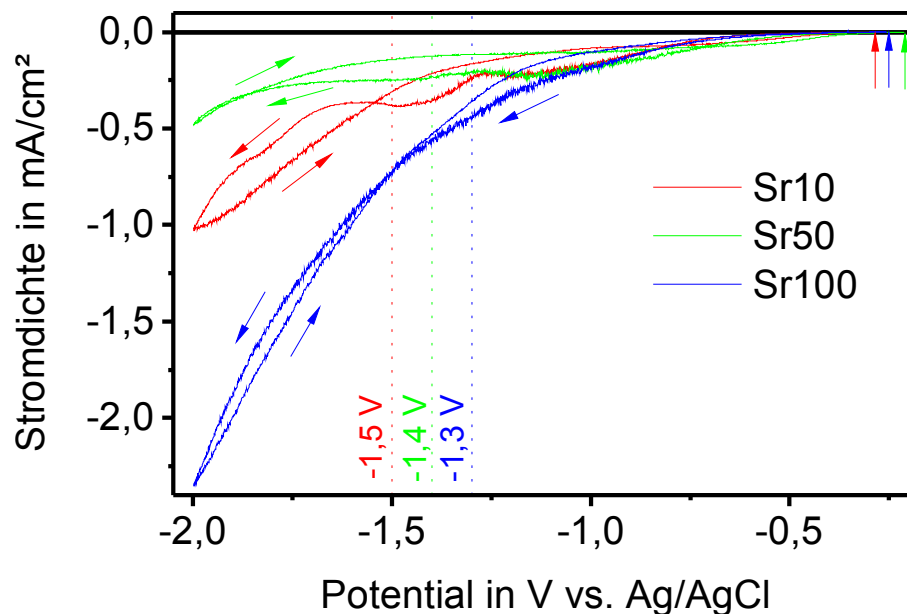


Abbildung 5.2: Kathodische Stromdichte-Potentialkurven und Abscheidepotentiale von Ti-45Nb in Elektrolytlösung Sr10, Sr50 und Sr100, bei 60 °C, aufgenommen mit einer Potentialvor-schubrate von 1 mV/s; die senkrechten Pfeile markieren jeweils das Ruhepotential

wurden anhand der erhaltenen Stromdichtetransienten, röntgenographisch und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Phasenanalyse erfolgte mit Röntgenbeugung durch streifenden Einfall.

In Abbildung 5.3 sind die Stromdichte-Zeit-Transienten der Abscheidungen in Sr0, Sr10, Sr50 und Sr100 bei den angegebenen Potentialen gezeigt. Es wird zunächst der Transient der Abscheidung in der Sr0 betrachtet. In den ersten 100 s sinkt die Stromdichte betragsmäßig. Anschließend steigt der Absolutwert der Stromdichte an. Im weiteren Verlauf fällt der Absolutwert der Stromdichte, es kommt zur Keimbildung. Ab einem bestimmten Punkt fangen die Keime an sich zu überlagern und die Stromdichte sinkt betragsmäßig durch die zunehmende Bedeckung der Kathodenoberfläche durch die nichtleitende HAP-Schicht. In den Stromtransienten der Elektrolytlösungen Sr10 und Sr50 ist, ähnlich wie in den Stromdichte-Potential-Verläufen, ein verändertes Verhalten beobachtbar. Die Abscheidung der Schicht unterlag einem zweistufigem Prozess, da die Kurven zwei lokale Maxima aufweisen. In der Elektrolytlösung Sr0 überlappen diese zwei Reaktionen zeitlich. In Sr10 ist eine deutliche Separierung der Maxima im Verlauf der Stromdichte über die Zeit erkennbar. In der Elektrolytlösung Sr50 sind diese ablaufenden Prozesse zu höheren Zeiten verschoben. Wie in den potentiodynamischen Polarisationsstudien bereits diskutiert, führt ein erhöhter Anteil von Strontiumionen in der Lösung zu einer Inhibierung der ablaufenden Prozesse. Im Fall von Sr100 werden wieder Stromdichtetransienten vergleichbar zur strontiumfreien Elektrolytlösung beobachtet. Die zwei zu Beginn der Abscheidung ablaufenden Prozesse sind zeitlich nicht auflösbar und die Absolutstromdichte ist niedriger als in der Elektrolytlösung Sr0. Zu beachten ist jedoch, dass in in den verschiedenen Elektrolytlösungen bei unterschiedlichen Potentialen abgeschieden wurde.

Der in den Stromtransienten betrachtete Ladungstransfer wird neben der Wasserzersetzungssreaktion und Reduktion von in der Elektrolytlösung vorhandenem Sauerstoff dominiert von der Reduktion des Hydrogenphosphat- bzw. Dihydrogenphosphatanions. Die Fällung der CaP-Phase auf der Kathodenoberfläche kann erst erfolgen, wenn die Sättigungskonzentrationen für PO_4^{3-} , OH^- und Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} in der Elektrolytlösung erreicht sind. In Studien zu Fällungsreaktionen im Calcium-Phosphat System wurde beschrieben, dass sich beim Ausfällen von Calcium aus einer phosphathaltigen Lösung zunächst eine amorphe Vorläuferschicht bildet, die durch Hydro-

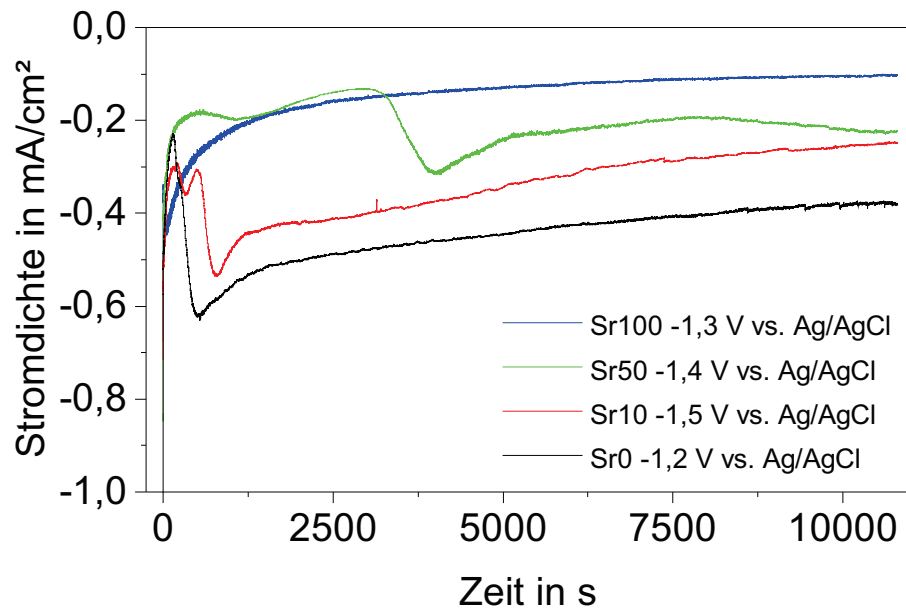


Abbildung 5.3: Stromtransienten der potentiostatischen Abscheidung auf Ti-45Nb in Elektrolytlösung Sr0, Sr10, Sr50 und Sr100 bei 60 °C und den angegebenen Potentialen für 3 h

lyse nach kurzer Zeit (6 h) in eine kristalline Apatitstruktur umwandelt [168]. Im Fall von Strontiumionen in einer phosphathaltigen Lösung bildet sich zunächst $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, was in einem nächsten Schritt hydrolysiert und nach deutlich längerer Zeit (>24 h) zu Strontium-Hydroxylapatit wird [168, 169]. Mit einer solchen zweistufigen Schichtbildung könnten auch die zwei Reaktionspeaks in den Stromtransienten der Elektrolytlösung Sr10 und Sr50 korreliert werden. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von Calcium- und Strontiumionen in der Lösung wird die kathodische Elektrodenkinetik so weit gehemmt, dass diese Vorgänge in den Transienten sichtbar werden.

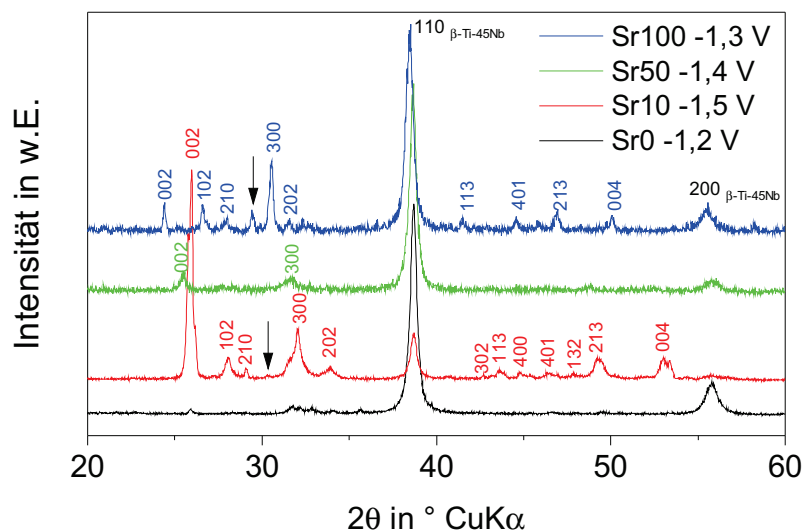


Abbildung 5.4: Röntgendiffraktogramme, aufgenommen in streifendem Einfall (Einstrahlwinkel 2°), von potentiostatisch abgeschiedenen Schichten in Elektrolytlösung Sr0, Sr10, Sr50 und Sr100, bei 60 °C und den angegebenen Potentialen in V vs. Ag/AgCl für 3 h auf Ti-45Nb, Netzebenen der HAP-Phase und des β -Ti-45Nb Substrates sind angegeben

Für die Elektrolytlösung Sr0 konnte im Stromdichte-Potentialdiagramm kein eindeutiges Abscheidopotential anhand von Stromdichtepeaks identifiziert werden. Es wurde am Rand von Potentialbereich II bei -1,2 V vs. Ag/AgCl abgeschieden. Die resultierenden Schichten sind sehr dünn und wenig kristallin, was anhand der nur sehr kleinen Beugungsreflexe im Röntgendiffraktogramm erkennbar ist (Abb. 5.4). In den REM-Aufnahmen der potentiostatisch abgeschiedenen Schichten wurde eine plattenartige Morphologie der in Elektrolytlösung Sr0 abgeschiedenen Schicht deutlich (vgl. Abbildung 5.5). Im Stromdichte-Potentialdiagramm von Ti-45Nb in Sr10 wurden drei Reaktionspeaks beobachtet (vgl. Abbildung 5.1) und entsprechende Potentiale von -1,2; -1,5 und -1,8 V vs. Ag/AgCl festgelegt. Die Röntgendiffraktogramme der Schichten, die bei diesen Potentialen für 3 h abgeschieden wurden, sind in Abbildung 5.6 gezeigt. Neben zwei nicht zugeordneten Reflexen und zwei Reflexen des Substratmaterials Ti-45Nb weist das Diffraktogramm nach, dass die Schicht bei allen drei Potentialen aus Hydroxylapatit als Hauptphase besteht. Die Nebenphasenreflexe konnten nicht eindeutig einer anderen Calciumphosphatphase zugeordnet werden. Diese Phasenreflexe werden jedoch umso kleiner, je weiter kathodisch abgeschieden wurde. Anhand der REM-Aufnahme einer bei -1,2 V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen Schicht wird ersichtlich, dass die Nebenphase als eine Art Keim- oder Vorläuferschicht unter der plattenartigen HAP-Hauptphase aufwächst (siehe Abbildung 5.7), ähnlich wie im vorherigen Absatz beschrieben. Im Diffraktogramm der bei -1,5 V vs. Ag/AgCl abgeschiedenen Schicht sind diese Nebenphasenreflexe weiterhin erkennbar, jedoch bildet auch hier HAP die Hauptphase. Der größte HAP-Reflex bei ca. 26° kennzeichnet die bevorzugte Orientierung der Kristalle entlang der {002}-Ebenen. Von einem ähnlichen Phänomen der bevorzugten Orientierung elektrochemisch abgeschiedener Calciumphosphatschichten wird in der Literatur mehrfach berichtet [94, 106, 109, 170]. Die REM-Aufnahme dieser Schicht (Abbildung 5.5b) zeigt eine homogene plattenartige Morphologie der HAP-Phase, die der Morphologie der in der strontiumfreien Elektrolytlösung abgeschiedenen Schicht entspricht (Abb. 5.5a). Die bei -1,8 V vs. Ag/AgCl in Elektrolytlösung Sr10 abgeschiedene Schicht war durch die Entstehung von Wasserstoffblasen von Löchern und Kratern geprägt und wies nicht die nötige Haftfestigkeit für eine Charakterisierung im Hochvakuum des Rasterelektronenmikroskops auf.

Durch die potentiodynamischen Polarisationsversuche wurde gezeigt, dass die Reaktionsabläufe durch einen erhöhten Strontiumionengehalt in der Elektrolytlösung verändert werden. Dies zeigt sich auch bei der potentiostatischen Abscheidung unter Aufprägung der in den Stromdichte-Potential-Kurven bestimmten Potentiale. Wird in der Sr50-Elektrolytlösung bei 60°C bei einem Potential von -1,5 V vs. Ag/AgCl abgeschieden, ist die Schicht sehr dünn. Im Röntgendiffraktogramm sind neben dem Substratreflex nur zwei kleine Reflexe der Schicht zu erkennen (vgl. Abbildung 5.4). Wie in den Stromtransienten bereits beschrieben wurde, führt der erhöhte Strontiumionengehalt in der Elektrolytlösung zu einer Inhibierung des Ladungstransfers und damit auch zu insgesamt nur sehr dünnen Schichten. Die potentiostatische Abscheidung in der Sr100 Elektrolytlösung bei 60°C bei einem Potential von -1,3 V vs. Ag/AgCl führt ebenfalls zu einer dünnen Schicht mit hydroxylapatitartigem Charakter. Die schwachen HAP-Phasenreflexe sind im Vergleich zur Sr0- und Sr10-Schicht zu kleineren Winkeln verschoben, gleichbedeutend mit der Zunahme des Gitterparameters. Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, sind Calcium und Strontium chemisch sehr ähnlich und Strontium kann an die Ca(I) oder Ca(II) Position im HAP-Gitter eingebaut werden. Strontium weist jedoch einen größeren Ionenradius auf als Calcium und führt somit beim Einbau in die Struktur zur Aufweitung des HAP-Gitters [129, 171, 172] (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Die potentiostatisch abgeschiedenen Schichten wurden rasterelektronenmikroskopisch hinsichtlich ihrer Morphologie untersucht. In Abbildung 5.5 sind die REM-Bilder im SE-Kontrast gezeigt. Wie bereits beschrieben, weisen die Schichten, die in Elektrolytlösung Sr0 -1,5 V vs. Ag/AgCl und in Sr10 bei -1,2 bzw. -1,5 V vs. Ag/AgCl abgeschieden wurden, eine plattenartige Morphologie auf (siehe Abbildungen 5.5a und b und 5.7). Die in der Sr50-Elektrolytlösung abgeschiedenen Schichten sind sehr rissig und neigen zur Delamination vom Ti-45Nb Substrat. Mit den

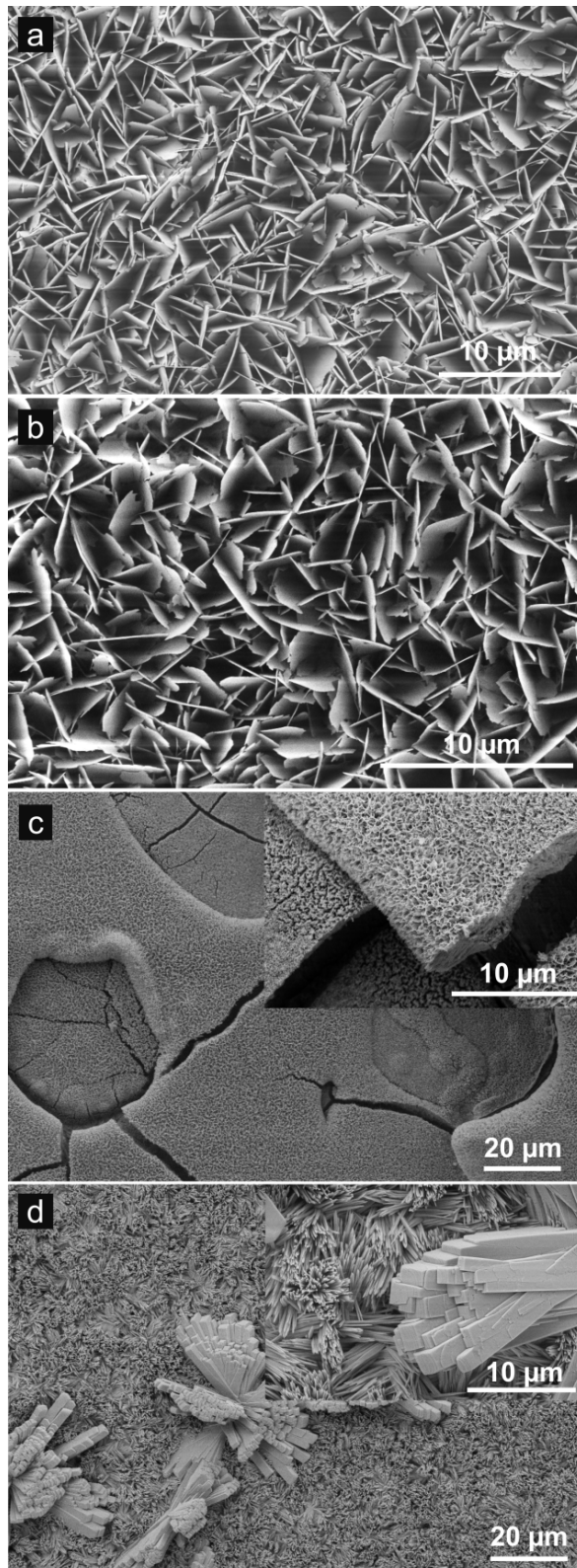


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von Schichten, potentiostatisch abgeschieden in a) Elektrolytlösung Sr0 bei -1,2 V vs. Ag/AgCl, b) Elektrolytlösung Sr10 bei -1,5 V vs. Ag/AgCl, c) Elektrolytlösung Sr50 bei -1,4 V vs. Ag/AgCl, d) Elektrolytlösung Sr100 bei -1,3 V vs. Ag/AgCl

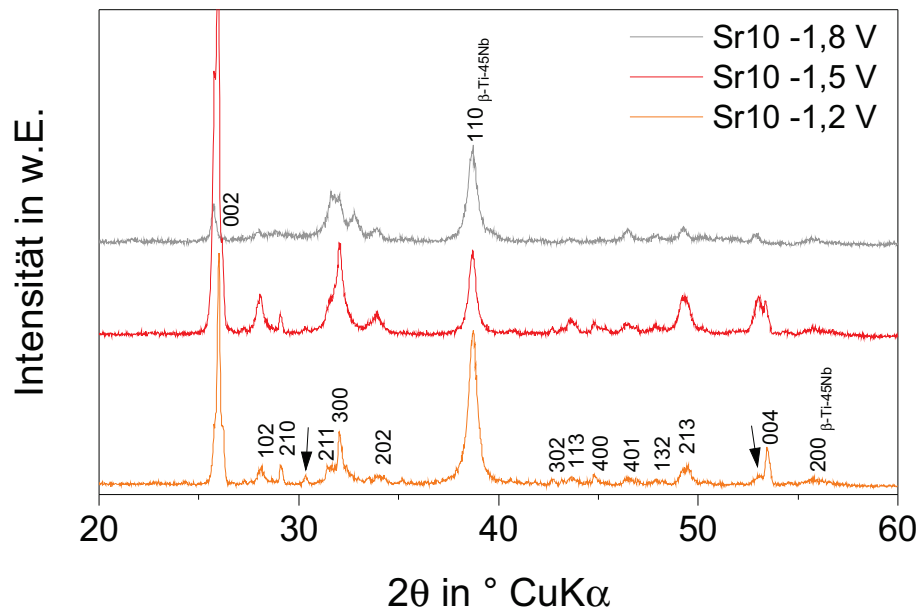


Abbildung 5.6: Röntgendiffraktogramme, aufgenommen in streifendem Einfall (Einstrahlwinkel 2°), von potentiostatisch abgeschiedenen Schichten in der Elektrolytlösung Sr10 bei -1,2; -1,5 und -1,8 V vs. Ag/AgCl bei 60 °C für 3 h auf Ti-45Nb, Netzebenen der HAP-Phase und des β -Ti-45Nb Substrates sind angegeben, Pfeile markieren nicht identifizierte Phasenreflexe

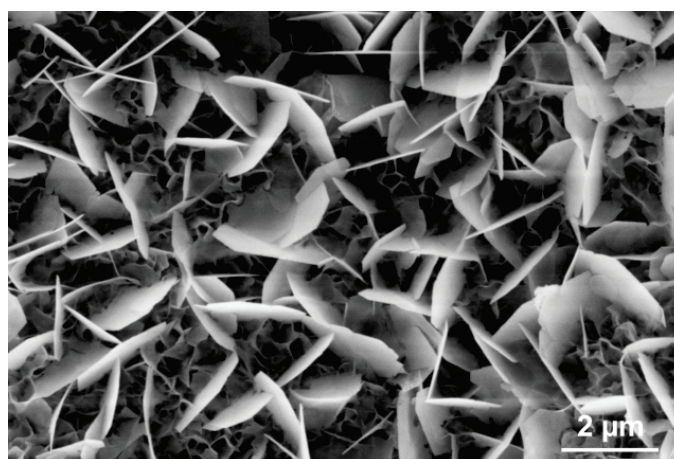


Abbildung 5.7: REM-Aufnahme (SE-Kontrast) einer potentiostatisch abgeschiedenen Schicht in Elektrolytlösung Sr10 bei -1,2 V vs. Ag/AgCl bei 60 °C für 3 h auf Ti-45Nb

sehr wenigen Beugungsreflexen im Röntgendiffraktogramm und der schwammartigen Morphologie der Schicht (Abbildung 5.5c), bestätigt sich der mittels XRD nachgewiesene wenig kristalline Charakter dieser Schichten. Die Abscheidung bei -1,3 V vs. Ag/AgCl in der Elektrolytlösung Sr100 mit vollständiger Substitution von Calcium mit Strontium führt zu einer sehr inhomogenen Schichtmorphologie (Abbildung 5.5d). Die Intensität der Röntgenbeugungsreflexe nahm im Vergleich zu den Sr50-Schichten wieder zu, was sich in der Schichtmorphologie widerspiegelt. Eine nanoskalige nadelartige Schicht bildet die Basis, aus der balkenartige Kristallite mit einer Größe von wenigen Mikrometern wachsen. In Studien zu strontium-substituierten Hydroxylapatit-Nanopartikeln, die durch chemische Fällung synthetisiert wurden, wurde ebenso von einer Veränderung der Morphologie mit zunehmendem Strontiumgehalt berichtet [129, 172]. In Sr-freien Zustand und mit nur kleinen Strontiumgehalten, weisen die HAP-Nanopartikel eine eher plattenartige Morphologie auf (Strukturgröße ca. 200 x 40 nm). Bei Substitutionsgraden von über 70 % wird von eher länglichen in Richtung der kristallographischen c-Achse gestreckten Kristalliten mit etwas größeren Strukturgrößen (500 x 100 nm) berichtet [129].

Zum fundamentalen Verständnis der ablaufenden Reaktionen im Hinblick auf die Substitution von Calcium durch Strontium wurden zunächst potentiodynamische Polarisationsstudien und potentiostatische Abscheideversuche auf planaren Modellsubstraten der Ti-45Nb Legierung durchgeführt. Ausgehend von einer strontiumfreien Elektrolytlösung Sr0 wurde der Calciumionengehalt immer weiter mit Strontium substituiert (Sr10, Sr50) und zum Schluss ganz ersetzt (Sr100). Anhand der Stromdichte-Potentialkurven konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Strontiumionen zur Elektrolytlösung die Reaktionsabläufe verändert werden. Mit steigendem Strontiumionenanteil sinkt die Gesamtstromdichte, der Elektronentransfer wird gehindert. Bei der vollständigen Substitution wurde jedoch wieder ein erhöhter Ladungstransfer verzeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen großen Calcium- und Strontiumionen könnte es während der Fällungsreaktion zu einer sterischen Hinderung kommen.

Es wurde bei den in den Stromdichte-Potentialkurven identifizierten Potentialen für 3 h abgeschieden. Anhand der Stromtransienten wurde wiederum ein verändertes Verhalten bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Strontium- und Calciumionen in der Elektrolytlösung festgestellt im Vergleich zur strontiumfreien Elektrolytlösung. Je höher der Strontiumionenanteil, desto mehr werden die ablaufenden Reaktionen inhibiert. Es wurde während der Abscheidung ein zweistufiger Prozess identifiziert, ähnlich wie es in Studien zur chemischen Fällung von HAP berichtet wurde. Eine Abscheidung bei -1,2 V vs. Ag/AgCl in Elektrolytlösung Sr0 führte zu dünnen Schichten mit plattenartiger Morphologie. Die Beugungsreflexe der bei -1,5 V vs. Ag/AgCl in Elektrolyt Sr10 abgeschiedenen Schichten sind eindeutig der HAP-Phase zuzuordnen mit einer bevorzugten Ausrichtung entlang der kristallographischen {002}-Ebenen. Die Morphologie entsprach weitestgehend den Sr0-Schichten. Die Abscheidung in Sr50-Elektrolytlösung führte zu sehr dünnen Schichten mit HAP-Charakter und schwammartiger Morphologie. In der Sr100-Elektrolytlösung wurde bei einem Potential von -1,3 V vs. Ag/AgCl abgeschieden. Die entstandenen Schichten konnten mittels Röntgenbeugung als HAP identifiziert werden. Die HAP-Phasenreflexe sind jedoch, wie auch schon bei der Sr50-Schicht zu kleineren Winkeln verschoben. Das Strontiumatom ist etwas größer als das Calciumatom und führt beim Einbau in das HAP-Gitter zu einer Aufweitung der Einheitszelle.

5.1.3 GALVANOSTATISCH GEPULSTE ABSCHIEDUNG UND SCHICHTCHARAKTERISIERUNG

Im Hinblick auf die spätere Abscheidung der Schichten auf und in porösen Ti-45Nb Strukturen wurde der galvanostatisch gepulste Abscheidemodus zunächst auf ebenem Substrat untersucht. Mittels galvanostatisch gepulster Abscheidung kann der Stoffumsatz an der Kathode

erhöht und somit die Abscheidedauer deutlich verringert werden. In den Pulspausen, in denen kein äußerer Strom fließt, können neue Reaktanten aus der umgebenden Elektrolytlösung antransportiert und die entstandenen Wasserstoffbläschen abgelöst werden. Dies ist speziell in einer komplexen zu beschichtenden Geometrie wichtig.

Die gewählten Abscheideparameter sind angelehnt an die Arbeit von Wolf-Brandstetter et al. [118] (vgl. Tabelle 2.5 auf Seite 29), die kupfersubstituierte CaP-Schichten herstellten. Sie arbeiteten mit Pulsdauern und Pausenzeiten zwischen 22,5 bis 67,5 s bei Stromdichten von -6,25 bis -10 mA/cm². Die Pulsdauer und die Pausenzeit wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach Vorarbeiten auf $t_{on}=20$ s und $t_{off}=30$ s gesetzt und es wurde bei einer Stromdichte von -15 mA/cm² abgeschieden.

In Abbildung 5.8 sind exemplarisch jeweils die Potentialantworten für die ersten (a und b) und die letzten (c und d) drei Pulse der Abscheidung in der Elektrolytlösung Sr10 und Sr50 gezeigt. Während der Pulsdauer t_{on} wird durch den Sprung vom außenstromlosen Zustand (Ruhepotential E_R) zum kathodischen Stromdichtewert von -15 mA/cm² ein initiales Überspringen der Potentialantwort beobachtet. Nachfolgend stellt sich rasch ein relativ konstanter Wert ein. Bei Sr10 liegt dieser bei ca.-5,3 V vs. Ag/AgCl und bei Sr50 bei ca.-6,5 V vs. Ag/AgCl. Hier ist jedoch das anfängliche Überspringen nicht so deutlich ausgeprägt. Nach Ausschalten des extern angelegten kathodischen Stroms (d. h. die Elektrode befindet sich im außenstromlosen Zustand) geht das Elektrodenpotential sehr schnell auf einen kleineren Potentialwert zurück. Dabei ist zunächst ein initial sehr steiler Anstieg zu beobachten, gefolgt von einer graduellen Annäherung an einen konstanten Wert. Im Fall der Sr10-Elektrolytlösung entspricht dieser Wert dem initialen Ruhepotential E_R und wird auch nach dem letzten Puls wieder erreicht (Abb. 5.8c). Im Fall der Sr50-Elektrolytlösung geht das Potential im außenstromlosen Zustand in der Pulspause t_{off} nicht wieder auf das initiale Ruhepotential zurück. Im Verlauf der Abscheidung stellt sich bei der Abscheidung in Elektrolytlösung Sr50 etwa ab Puls 45 ein Überspringen des Potentials zu Beginn der Pulsdauer t_{on} ein. Das Potential während des Abscheidepulses erhöht sich im Laufe der Abscheidung in Elektrolytlösung Sr10 auf ca.-6,8 V vs. Ag/AgCl, bei Sr50 bleibt es bis zum Ende der Abscheidung relativ konstant bei ca.-6,5 V vs. Ag/AgCl. Die Potentialantwort bei der Abscheidung in Elektrolytlösung Sr100 entspricht dem Verhalten bei der galvanostatisch gepulsten Abscheidung in Elektrolytlösung Sr50. Hier werden während des Strompulses Potentialwerte von ca.-5,6 V vs. Ag/AgCl gemessen.

In Abbildung 5.9 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen im Sekundärelektronenkontrast der in Elektrolytlösung Sr10, Sr50 und Sr100 abgeschiedenen Schichten gezeigt. Die Schichten weisen nadelartige Kristallite mit einer Länge von ca. 200-300 nm auf. Aufgrund des immer wieder unterbrochenen Keimbildungs- und Wachstumsprozesses besitzen die galvanostatisch gepulsten Schichten damit allgemein kleinere Strukturgrößen als die potentiostatisch abgeschiedenen Schichten. Zudem sind sie gekennzeichnet von ca. 1 µm großen Löchern, die auf die Entstehung von Wasserstoffbläschen und deren Anhaftung an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen sind. Die Schicht aus der galvanostatisch gepulsten Abscheidung in der Elektrolytlösung Sr50 ist sehr homogen, jedoch auch dünner als die Sr10-Schicht. Die Schicht aus der Abscheidung in der Elektrolytlösung Sr100 weist ein sehr unregelmäßiges Wachstum auf und ist geprägt von dickeren und dünneren Bereichen der Schicht.

Die Ergebnisse der Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung durch streifenden Einfall sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Alle galvanostatisch gepulsten Schichten bestehen aus Hydroxylapatit, die Vorzugsorientierung entlang der {002}-Ebenen ist hier jedoch nicht ausgeprägt. Die Beugungsreflexe der Schichten sind mit steigendem Strontiumgehalt in der Elektrolytlösung zu kleineren Winkeln verschoben, was wiederum auf die Aufweitung des Gitters durch die Einlagerung von Strontium hinweist.

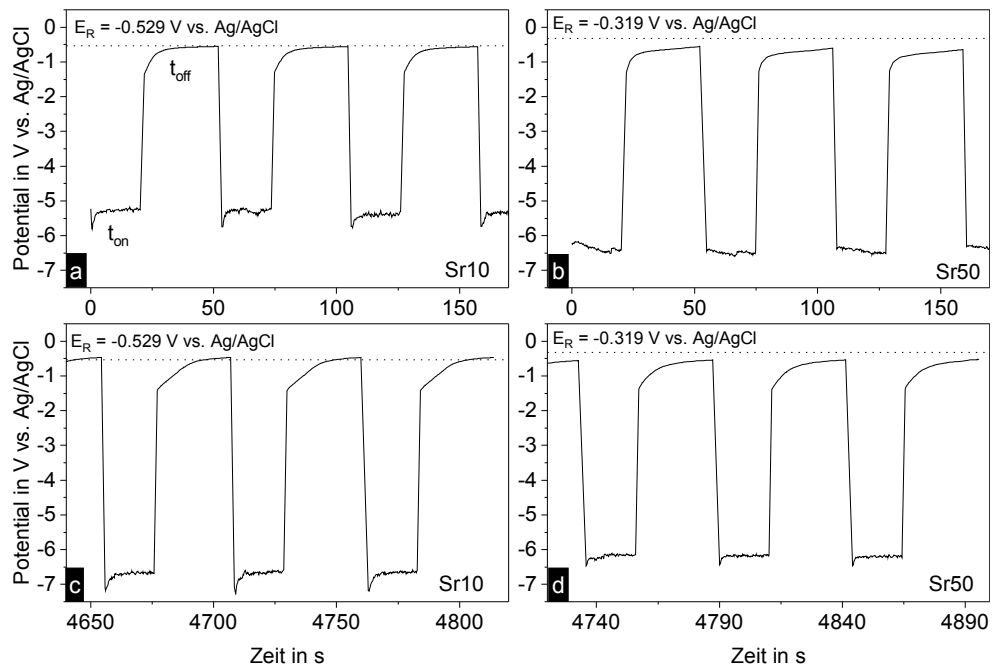


Abbildung 5.8: Potentialtransienten der ersten (a und b) und letzten (c und d) drei Pulse ($t_{on}=20$ s, $t_{off}=30$ s) der galvanostatisch gepulsten Abscheidung in Elektrolytlösung Sr10 (a und c) und Sr50 (b und d) mit $j_d=-15$ mA/cm²; In der Pulspause t_{off} war das System außenstromlos.

Mittels EDX und Elementverteilungskarten wurde der Strontium-Gehalt und dessen Verteilung in der Schicht untersucht. Die Elementkarten für Strontium zeigen in den Sr10 und Sr50-Schichten eine homogene Verteilung (Elementkarte für Sr50 in Abbildung 5.11 gezeigt). Da die Schicht, die in Elektrolytlösung Sr100 abgeschieden wurde makroskopisch sehr inhomogen ist, wurde mittels EDX auch eine sehr inhomogene Verteilung des Strontiums gefunden und nicht weiter quantifiziert. Für die Sr10-Schicht wurde mittels EDX und anschließender Quantifizierung ein Sr/(Ca+Sr)-Verhältnis von 0,05 bestimmt, für die Sr50-Schicht beträgt das Sr/(Ca+Sr)-Verhältnis 0,26. Verglichen mit dem Sr/(Ca+Sr)-Verhältnis der Ausgangselektrolytlösungen¹ wurde nur ca. die Hälfte der theoretisch angebotenen Strontiumspezies in die Schichten eingebaut. Das (Ca+Sr)/P-Verhältnis der Sr10-Schicht entspricht 1,69, das der Sr50-Schicht liegt bei 1,53. Diese entsprechen etwa dem theoretischen Ca/P-Verhältnis von Hydroxylapatit von 1,67, was den Elektrolytkonzentrationen zu Grunde gelegt wurde.

Für die Schichten der galvanostatisch gepulsten Abscheidung in Elektrolytlösung Sr10 wurden die Ergebnisse zur Quantifizierung der Elementgehalte aus der EDX-Analyse mit denen aus der chemischen Analyse ergänzt. Im Hinblick auf den Metallionen-Freisetzungsversuch ist eine genaue Kenntnis der Elementgehalte der Schicht unerlässlich. In Tabelle 5.1 sind der Calcium-, Phosphor- und Strontiumgehalt der untersuchten Schichten zusammengefasst. Das Sr/(Ca+Sr)-Verhältnis ist niedriger als das in der Elektrolytlösung. Nicht alle in der Elektrolytlösung angebotenen Strontiumspezies wurden in die Schichten eingebaut. Auf eine stöchiometrische Bildung der HAP-Phase deutet das (Ca+Sr)/P-Verhältnis von 1,65 hin.

Die Elementverteilung und das Sr/Ca-Verhältnis entlang des Schichtquerschnitts wurde mittels Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) untersucht (vgl. Kapitel 3.6.3). Die Elementintensitäten in Abhängigkeit von der Sputterdauer sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Aufgrund der starken Inhomogenität der Sr100-Schichten, wurden nur die Sr10- und Sr50-Schichten untersucht. Ohne eine Kalibrierung mit einer Probe bekannter Zusammensetzung ist eine direkte Quantifizierung der Elementgehalte in der Schicht nicht möglich. Es wird somit nur die Anwesenheit

¹Sr/(Ca+Sr) für Sr10=0,1; Sr/(Ca+Sr) für Sr50=0,5

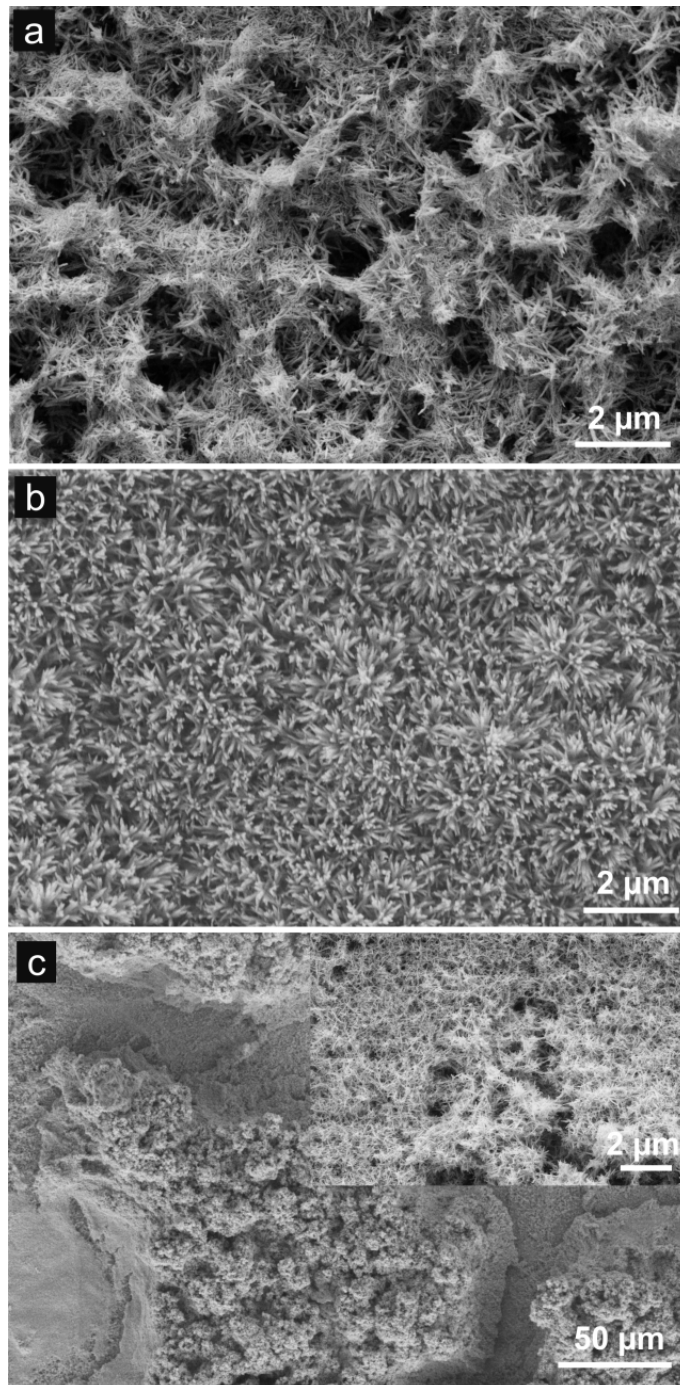


Abbildung 5.9: REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von Schichten, galvanostatisch gepulst abgeschieden in a) Elektrolytlösung Sr10, b) Elektrolytlösung Sr50, c) Elektrolytlösung Sr100, bei 60 °C und einer Stromdichte von -15 mA/cm^2 für $t_{on}=20 \text{ s}$ und $t_{off}=30 \text{ s}$, 96 Zyklen

Tabelle 5.1: Stoffmengen der mittels ICP-OES analysierten Elemente in Schichten, die galvanostatisch gepulst in der Elektrolytlösung Sr10 abgeschieden wurden

Molmasse Ca in μmol	Molmasse P in μmol	Molmasse Sr in μmol	Molverhältnis Sr/(Ca+Sr)	Molverhältnis (Ca+Sr)/P
$4,89 \pm 0,173$	$3,07 \pm 0,127$	$0,16 \pm 0,010$	$0,03 \pm 0,001$	$1,65 \pm 0,018$
Elektrolytlösung Sr10			0,1	1,67

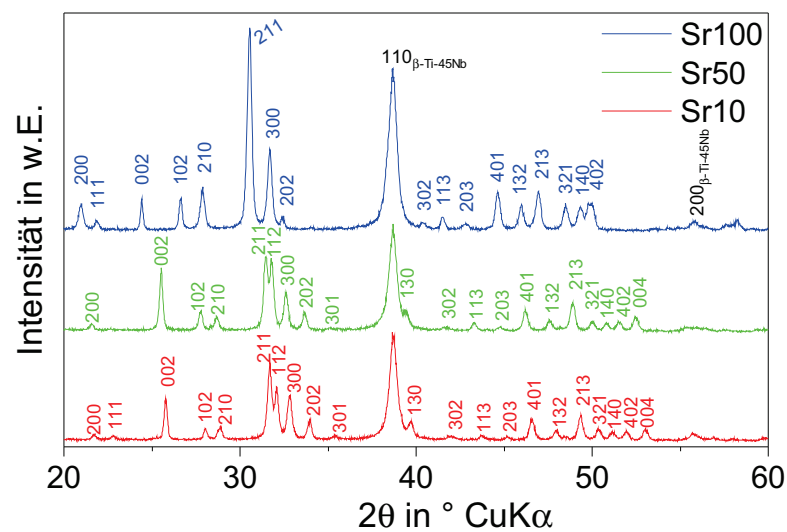


Abbildung 5.10: Röntgendiffraktogramme, aufgenommen in streifendem Einfall (Einstrahlwinkel 2°), von galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten in Elektrolytlösung Sr10, Sr50 und Sr100, bei 60°C auf Ti-45Nb, Netzebenen der HAP-Phase und des β -Ti-45Nb-Substrates sind angegeben

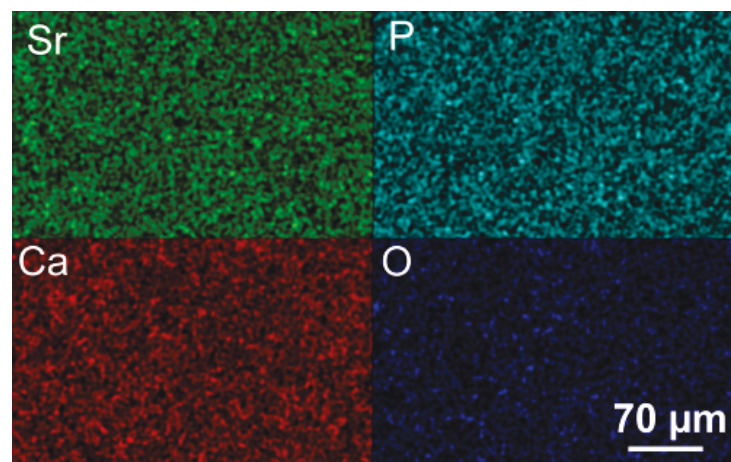


Abbildung 5.11: Elementverteilungskarten von Strontium, Calcium, Phosphor und Sauerstoff aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie einer galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schicht in Elektrolytlösung Sr50 bei 60°C

des Elementes in der Schicht nachgewiesen. Es können jedoch Elementverhältnisse anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse ermittelt werden. Calcium, Strontium, Phosphor, Sauerstoff und Wasserstoff standen als Bestandteile der Strontium-HAP Schicht im Mittelpunkt der Analyse. In Abbildung 5.12a sind die relativen Intensitäten der Elemente in Abhängigkeit von der Sputterdauer für eine in der Elektrolytlösung Sr10 galvanostatisch gepulst abgeschiedene Schicht gezeigt. Nach ca. 8 Sekunden wurde ein stabiler Abtrag der Sr-HAP Schicht registriert, verbunden mit einem Anstieg des Calcium- und Phosphorsignals. Das Strontiumsignal steigt nur wenig an. Der Abtrag wurde angehalten, als ein starker Abfall des Calcium- und Phosphorsignals erkennbar war. So wurde sicher gestellt, dass die gesamte Schicht untersucht wurde. Die Intensitäten von Calcium, Strontium und Phosphor verändern sich nicht gleichzeitig in Abhängigkeit von der Sputterdauer, was auf ein inhomogenes Wachstum der Sr-HAP Schicht hindeutet. Zudem ist aus den REM-Aufnahmen ersichtlich (Abb. 5.9), dass die Schicht nicht kompakt ist, sondern Löcher und Poren aufweist. Unter der sichtbaren nadelartigen Schichtmorphologie könnte sich eine dichtere Schicht befinden, die zu einem Anstieg des Calcium-, Strontium-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Phosphorsignals führt, bevor das Titan- und Niobsignal des Substrates ansteigen und somit angezeigt wird, dass die komplette Schicht abgetragen wurde. Im Detailbild in Abbildung 5.12a ist das Strontium zu Calcium-Verhältnis entlang der Schichtdicke aufgetragen. Auch aus diesem ist ersichtlich, dass die Schichtzusammensetzung inhomogen über den Querschnitt ist. Mit einer Abtragsrate von ca. 100 nm/s kann eine Schichtdicke von ca. 3 µm abgeschätzt werden.

In Abbildung 5.12b sind die Intensitäten der elementspezifischen Spektrallinien in Abhängigkeit von der Sputterdauer für eine in der Elektrolytlösung Sr50 galvanostatisch gepulst abgeschiedene Schicht dargestellt. Nach ca. 5 Sekunden wurde hier ein stabiler Abtrag der Schicht registriert, verbunden mit dem Anstieg des Calcium, Strontium-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Phosphor-Signals. Gegenüber der Sr10-Schicht ist hier das Sr/Ca-Verhältnis deutlich höher. Da das Intensitätsverhältnis proportional zum Konzentrationsverhältnis² der Elemente ist, kann auf einen höheren Strontiumgehalt im Vergleich zur Sr10-Schicht geschlossen werden. Die Calcium- und Strontiumsignale sinken während des Abtragprozesses bevor sie dann wieder ansteigen. Dies deutet auf einen zweilagigen Aufbau der Schicht hin. Das Sr/Ca-Verhältnis (im Detailbild in Abbildung 5.12b) ändert sich entlang der Schichtdicke. Unterhalb der in der REM-Aufnahme sichtbaren porösen Schicht (Abbildung 5.9b) befindet sich wahrscheinlich wiederum eine dichtere Schicht. Die Sr50-Schicht ist bedeutend dünner als die Sr10-Schicht, was mit einer deutlich geringeren Abtragsdauer einher geht. Aufgrund der niedrigeren Schichtdicke und Porosität der Schicht werden bereits zu Beginn des Abtrags das Titan- und Niobsignal des Substratmaterials im Plasma registriert. Mit der oben genannten Sputterrate wird insgesamt eine Schichtdicke von ca. 0,8 µm abgeschätzt.

5.1.4 METALLIONENFREISETZUNG AUS DEN ELEKTROCHEMISCH ABGESCHIEDENEN SCHICHTEN

Die Schicht aus der galvanostatisch gepulsten Abscheidung in der Elektrolytlösung Sr10 war stabiler und homogener im Vergleich zur galvanostatisch abgeschiedenen Sr50-Schicht. Deshalb wurden diese Bedingungen für die Übertragung auf Abscheidestudien auf porösen Ti-45Nb Substraten gewählt. Zunächst wurde mittels chemischer Analyse in einem Auslagerungsversuch nachgewiesen, ob und wieviel Calcium, Strontium und Phosphor aus den Schichten freigesetzt werden (vgl. Kapitel 3.6.3). Die beschichteten Proben wurden für eine Woche in TBS (TRIS-gepufferte 0,9 % NaCl-Lösung, 37 °C) ausgelagert. Die Konzentration von freigesetzten

²vorausgesetzt sind die gleiche Hardware-Verstärkung und die gleichen Software-Faktoren bei beiden Messungen

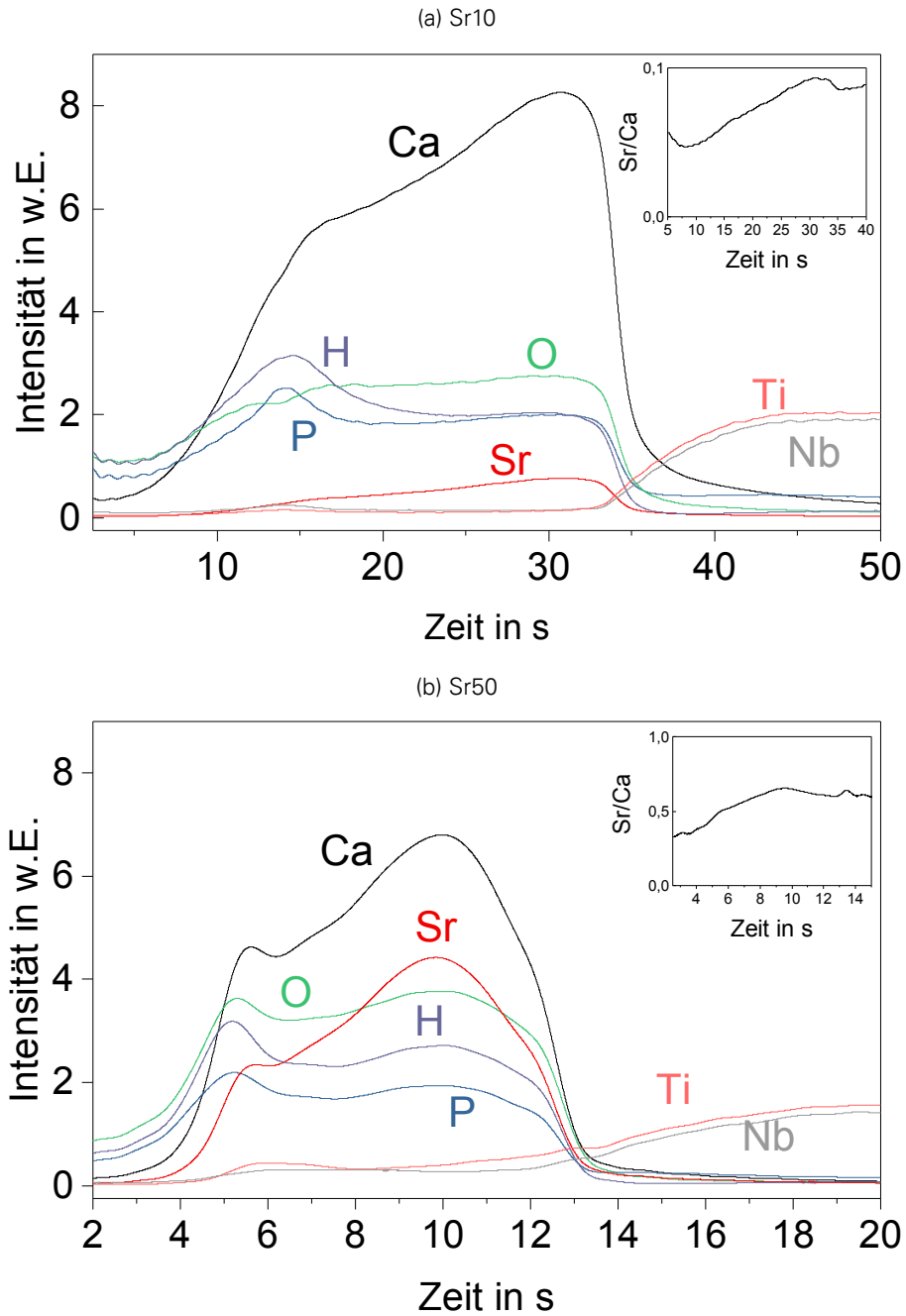


Abbildung 5.12: GDOES Tiefenprofil von galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten in Elektrolytlösung a) Sr10 und b) Sr50 auf Ti-45Nb, Detailansicht: Sr/Ca Verhältnis entlang der Schicht

Calcium-, Phosphor- und Strontiumionen ist in Abbildung 5.13 in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer aufgetragen. Nach einem steilen Anstieg der jeweiligen Ionenkonzentrationen in den ersten 4 Stunden fallen die freigesetzten Metallionenkonzentrationen oder bleiben relativ konstant in den ersten 24 Stunden. Über einen Zeitraum von einer Woche steigt die Konzentration von Calcium-, Phosphor- und Strontiumspezies in der Lösung dann nur noch leicht an. Die Freisetzungskinetik von Strontiumionen aus der Schicht ist vergleichbar mit der einer Sr-substituierten Calciumphosphatschicht, die in einer Studie von Drevet et al. [126] galvanostatisch gepulst bei -15 mA/cm^2 abgeschieden wurde (vgl. Tabelle 2.5 auf Seite 29). Aus diesen in DMEM³ ausgelagerten Schichten wurden nach einer Woche 0,6 bis 1 ppm Strontiumspezies freigesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurden für Strontium $0,01 \mu\text{mol/cm}^2$ nach einer Woche Auslagerung in TBS gemessen, was $0,6 \text{ ppm/cm}^2$ entspricht.⁴

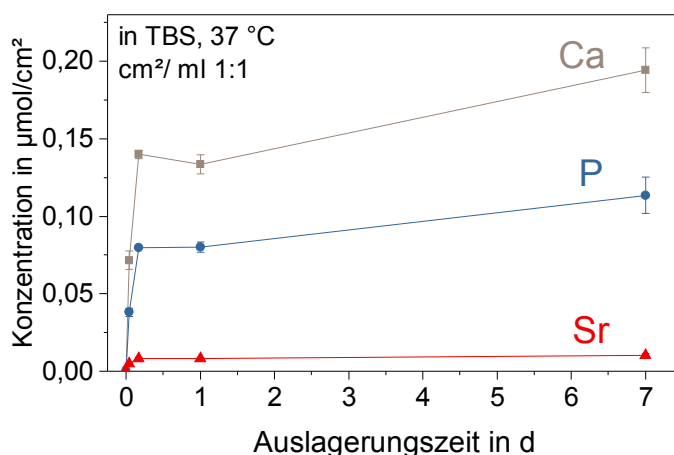


Abbildung 5.13: Konzentration von Calcium, Phosphor und Strontium, das aus galvanostatisch gepulst in Elektrolytlösung Sr10 abgeschiedenen Schichten in TBS freigesetzt wurde, bei 37°C , Probenoberfläche in cm^2 /Immersionlösung in ml 1:1; pro Messpunkt wurden 4 Proben gemessen

Entsprechend DIN EN ISO 10993-15 betrug das Verhältnis Probenoberfläche zu Volumen Immersionlösung 1:1. Aufgrund des geringen Volumens an Immersionlösung tritt nach 24 Stunden eine Sättigung in der Freisetzung ein. Die aus der Schicht freigesetzten Elemente können sich wieder als Calciumphosphat auf der Oberfläche ausscheiden und es kommt so zu einem Gleichgewicht zwischen Freisetzung und Ausfällung und damit nur noch zu einem leichten Anstieg der Konzentration der freigesetzten Elemente nach 24 Stunden. Ein Verhältnis Probenoberfläche in cm^2 zu Volumen Immersionlösung in ml von 1:1 entspricht einem statischen Zustand. Um eher dynamische Auslagerungsbedingungen zu simulieren, wurden Proben unter einem Verhältnis von 1:200 für 24 h ausgelagert. Wird mehr Immersionlösung im Verhältnis zur Probenfläche eingesetzt, ist eine bedeutend größere Menge an freigesetztem Calcium, Phosphor und Strontium zu verzeichnen (siehe Abbildung 5.14). Im Hinblick auf eine Applikation im menschlichen Körper, wo Körperflüssigkeiten wie Lymphe und Blut zirkulieren und somit das umgebende Medium einem ständigen Wechsel unterworfen ist, sollte in einem statischen Auslagerungsversuch möglichst viel Immersionlösung angeboten werden, d. h. ein Verhältnis von Probenoberfläche zu Volumen der Immersionlösung von 1:200 gewählt werden. Somit könnten eventuelle Sättigungseffekte verhindert werden.

³Dulbecco's Modified Eagles Medium - Zellkulturmedium

⁴Bestimmungsgrenzen (BG) für Ca, Sr und P: $\text{BG}(\text{Ca}) = 4,7 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}$, $\text{BG}(\text{Sr}) = 2,5 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol}$, $\text{BG}(\text{P}) = 2,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol}$

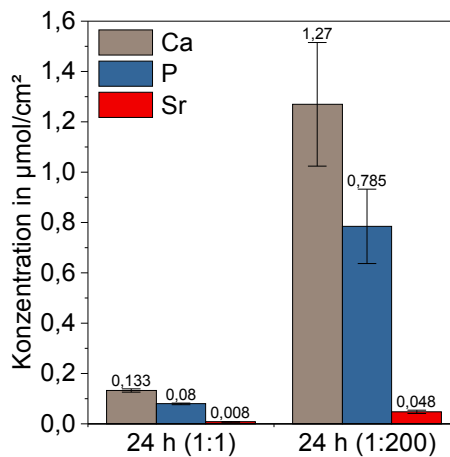


Abbildung 5.14: Freigesetzte Menge Calcium, Phosphor und Strontium in TBS, bei 37 °C, aus einer galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schicht, Probenoberfläche in cm² zu Immersionslösung in ml 1:1 und 1:200

Schumacher [138] zeigte für strontiumsubstituierte Calciumphosphat-Knochenzemente (vgl. Kapitel 2.4.3), dass Strontium-Konzentrationen von bis zu 0,1 mmol im Zellkulturmedium zu einer gesteigerten Zellzahl bei osteogen stimulierten und unstimulierten humanen mesenchymalen Stammzellen führt. Die freigesetzte Strontiumionenkonzentration aus den im Auslagerungsversuch untersuchten elektrochemisch abgeschiedenen Schichten liegt nach 7 Tagen Auslagerung in TBS bei 0,01 µmol/cm², und damit deutlich niedriger. Zu beachten ist dabei, dass das Feststoffvolumen, aus dem die Metallionen freigesetzt wurden, sehr klein ist. Es handelt sich dabei um eine beschichtete Ti-45Nb Elektrodenoberfläche von knapp 1 cm² und einer abgeschiedenen HAP-Schichtdicke von ca. 3 µm. Mittels X-CT wurde aus der Rekonstruktion einer heißgepressten Ti-45Nb Probe (5x5x10 mm) mit 50 % Porosität eine spezifische Oberfläche von rund 50 cm² berechnet. Bei den porösen Probengeometrien ist also die zu beschichtende Legierungsoberfläche um ein Vielfaches größer. Somit kann erwartet werden, dass bei Annahme einer gleichen erreichbaren HAP-Schichtdicke der HAP-Volumenanteil und damit auch der Strontiumionen-Anteil, der freigesetzt werden kann, für eine poröse Probe deutlich höher ist als für eine massive Probe mit gleicher Dimension.

Die galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten wurden zunächst anhand ihrer Potentialantwort bewertet. In der Sr10 Elektrolytlösung wurde während des Abscheidepulses ein Potential von -5,3 V vs. Ag/AgCl registriert, für Sr10 ein Potential von -6,5 V vs. Ag/AgCl. In der Pulspause stieg das Potential in der Elektrolytlösung Sr10 wieder zurück auf der initiale Ruhepotential. Im Fall von Sr50 und Sr100 wurde das initiale Ruhepotential in den Pulspausen nicht wieder erreicht. Alle galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten wiesen eine nadelige Morphologie auf. Die Strukturgrößen im nanoskaligen Bereich sind durch den immer wieder unterbrochenen Wachstumsprozess im Vergleich zu den potentiostatisch abgeschiedenen Schichten viel kleiner. Zudem sind die galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten geprägt von der Entstehung von Wasserstoffblasen. Die HAP-Phase lässt sich mittels Röntgenbeugung als Hauptphase identifizieren. Mit steigendem Strontiumionengehalt ist eine deutliche Verschiebung der Beugungsreflexe zu kleineren Winkeln beobachtbar, zurückzuführen auf die Aufweitung des HAP-Gitters durch die Strontiumatome. Die in Sr100 Elektrolytlösung abgeschiedenen Schichten waren sehr inhomogen in Morphologie und Schichtdicke. Mittels ICP-OES wurde die Schichtzusammensetzung von Sr10-Schichten untersucht. Die HAP-Phase wurde stöchiometrisch gebildet, da das (Sr+Ca)/P mit 1,65 dem theoretischen Ca/P-Verhältnis (1,67) von HAP sehr nahe kommt. Es wurden bei der Abscheidung jedoch nicht alle in der Elektrolytlösung angebotenen Strontiumspezies in die Schicht eingebaut. Mittels GDOES wurde die Zusammen-

setzung entlang der Schichtdicke von Sr10 und Sr50-Schichten untersucht. Das Ca/Sr-Verhältnis entlang der Schicht variiert stark, was auf einen inhomogenen Schichtaufbau hinweist. Es wurde für Sr10-Schichten eine Schichtdicke von ca. 3 μm abgeschätzt. Die Sr50-Schichten sind sehr viel dünner. Hier wurden Schichtdicken von ca. 0,8 μm bestimmt. Mit einem Auslagerungsversuch wurde die Freisetzung von Calcium-, Phosphor- und Strontiumspezies aus Sr10-Schichten untersucht. In den ersten 4 h ist ein steiler Anstieg in der Konzentration der untersuchten freigesetzten Metallionen zu verzeichnen. Danach ist bis zum Ende der Auslagerungszeit (7 Tage) nur noch ein geringer weiterer Anstieg zu verzeichnen, aufgrund eines Sättigungseffektes zwischen Freisetzung und wieder Ausfällen von CaP-Phasen auf der Probenoberfläche.

5.2 ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNG AUF MAKROPORÖSEN PROBEN

Die Ergebnisse der Vorversuche am Ti-45Nb Kompaktmaterial mit planaren Oberflächen sollten nun auf die porösen Strukturen übertragen werden. Dazu war es nötig, den Versuchsstand anzupassen. Im Versuch mit Kompaktmaterial wird das Plättchen in der in Abbildung 3.5 (Seite 40) gezeigten Halterung von einem Deckel mit Öffnung gehalten und am Rand mit einem PTFE-Ring gegen eindringende Elektrolytlösung abgedichtet. Für die Beschichtung durchströmbarer poröser Legierungssubstrate konnte dieser Elektrodenaufbau nicht benutzt werden, da die Elektrolytlösung durch die Probe auf den dahinter befindlichen Kupferkontakt penetrieren würde und somit elektrochemische Messungen verfälscht wären.

Zur allseitigen Beschichtung der porösen Proben wurde im Rahmen der Arbeit eine Drathalterung entwickelt. Damit eine gleichmäßige elektrochemische Beschichtung gewährleistet werden konnte, wurde der Draht aus Ti-40Nb gefertigt. Dazu wurde ein Ti-40Nb Gussstab erschmolzen (vgl. [32]). Durch Rundhämmern wurde daraus ein Draht mit einem Durchmesser von 1 mm hergestellt. Eine Umformung dieses Drahtes war durch die starke Kaltverfestigung nicht möglich. Eine Rekristallisationsglühung bei 800 °C für 20 min in Argon-Atmosphäre konnte jedoch die Umformbarkeit wieder erhöhen. Eine makroporöse Probe ($\varnothing = 10\text{ mm}$, Höhe = 1 mm) mit 50 % Porosität wurde mit oben beschriebenem Draht kontaktiert. Die Kontaktierung erfolgte dabei rein mechanisch durch Klemmen. Um den elektrischen Kontakt zu verbessern, wurden Draht und Probe an den Kontaktstellen kurz vor dem Versuch angeschliffen.

Es sollte mit der im Vorversuch festgelegten Stromdichte von -15 mA/cm^2 abgeschieden werden. Für die Berechnung des dafür anzulegenden Stroms wurde die geometrische Oberfläche der Probe zugrunde gelegt, die spezifische Oberfläche der porösen Probe ist jedoch viel größer. Unter Berücksichtigung dieses systematischen Fehlers, ist der reale fließende Strom pro Fläche (reale Stromdichte) kleiner als die im Vorversuch festgelegten -15 mA/cm^2 . Nach einer Ruhepotentialmessung von 10 min wurden analog der Vorversuche am ebenen Kompaktmaterial Pulsdauern und -pausen von 20 bzw. 30 s verwendet.

In Abbildung 5.15 sind die REM-Aufnahmen einer galvanostatisch-gepulst beschichteten makroporösen Probe in Elektrolyt Sr10 gezeigt. Abbildung 5.15a zeigt dabei zunächst die Oberfläche der Probe, in der Mitte ist eine eckige Pore des ehemaligen NaCl-Platzhalterpartikels zu erkennen. Die Oberfläche der Probe ist mit der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht überzogen. In Teilbild b wurde der Fokus in die Pore hinein verschoben, was in Teilbild c und d noch weiter vergrößert wird. Auch hier ist ein schwammartiger Bewuchs der Oberfläche ersichtlich, der sich auch weiter hinein in die Probe fortsetzt, wie Teilbild e zeigt. In Abbildung 5.16 wird die Morphologie der Schicht auf der makroporösen Probe deutlich. Die nadelige Morphologie der Schicht ist vergleichbar mit der aus den Vorversuchen am Kompaktmaterial (Abbildung 5.9a). Die poröse Probe konnte somit erfolgreich in der Elektrolytlösung Sr10 bei 60 °C mit einer Stromstärke

von -28 mA und Pulszeiten von $t_{on}=20$ s und $t_{off}=30$ s beschichtet werden⁵. Die grundsätzliche Übertragbarkeit der Vorversuche vom ebenen Ti-45Nb Modells substrat zum makroporösen Ti-45Nb Pressling wurde somit gezeigt.

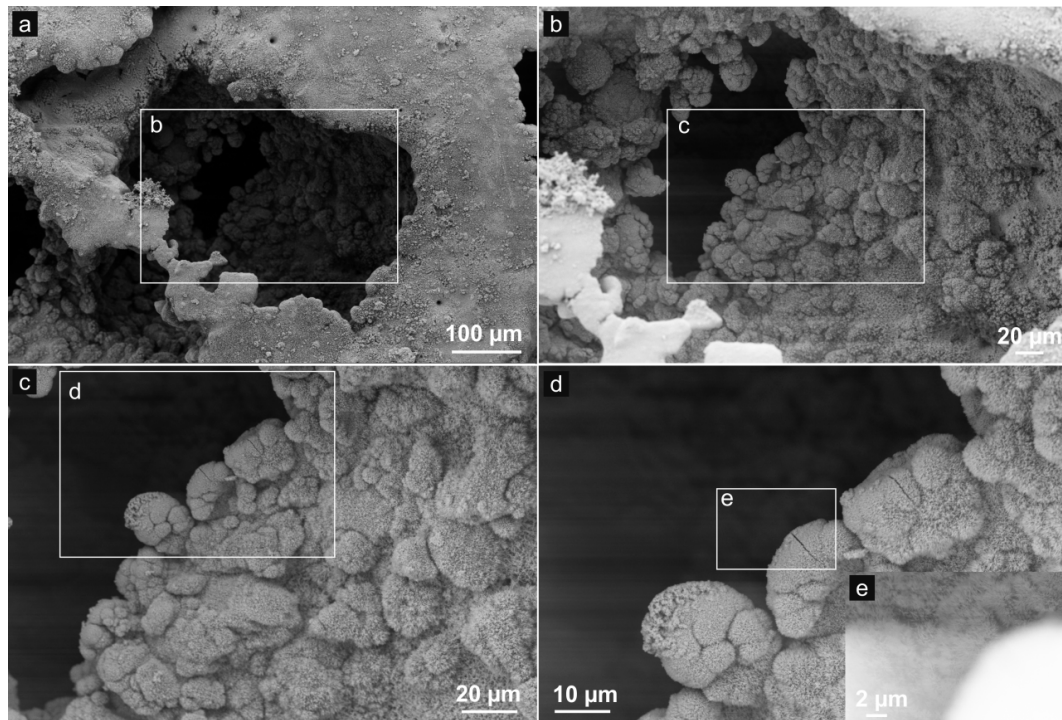


Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen (SE-Kontrast) von Schichten, galvanostatisch gepulst abgeschieden auf und in eine makroporöse Probe aus Ti-45Nb mit 50 % Porosität, zunehmende Vergrößerung von a) bis e)



Abbildung 5.16: REM-Aufnahme (SE-Kontrast) von einer galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schicht auf einer makroporösen Probe aus Ti-45Nb mit 50 % Porosität, Detailaufnahme

⁵entspricht bezogen auf einen Zylinder mit $\varnothing=10$ mm und Höhe=1 mm einer Stromdichte von -15 mA/cm²

5.3 AUSWIRKUNG DER ELEKTROCHEMISCH ABGESCHIEDENEN Sr-HAP-SCHICHTEN AUF DAS IN VITRO VERHALTEN VON HUMANEN MESENCHYMALEN STAMMZELLEN

Übergeordnetes Ziel der elektrochemischen Abscheidung von strontiumsubstituierten HAP-Schichten auf Implantatmaterialien ist die Beeinflussung des Gleichgewichtes der knochenbildenden und knochenresorbierenden Zellen (Osteoblasten und Osteoklasten) im systemisch erkrankten Knochen zugunsten der Knochenneubildung. Zunächst muss jedoch eine zytotoxische Wirkung der Schicht in vitro ausgeschlossen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde im in vitro Versuch mit humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSC) gearbeitet (vgl. Abschnitt 3.6.3 auf Seite 44). Es handelt sich dabei um multipotente Stammzellen, die im Versuchsverlauf zu Osteoblasten differenzieren. Die Reaktion dieser knochenbildenden Zellen auf die Implantatbeschichtung spielt eine entscheidende Rolle für den Knochengewebeaufbau. In Abschnitt 5.1.4 wurde die Freisetzung von Strontiumspezies aus der Schicht diskutiert. Um eine toxische Wirkung in vitro auszuschließen, wurden die Extrakte der elektrochemisch abgeschiedenen Sr-HAP Schichten in Kontakt mit hMSC untersucht. Aufgrund der für die direkte Kultur nötigen sehr hohen Probenanzahlen wurden die Schichten zunächst nur in der indirekten Zellkultur untersucht. Betrachtet wurde dabei die Vitalität und Proliferation, d. h. die Vermehrung der Zellen und die osteogene Differenzierung der hMSC zu Osteoblasten über einen Kultivierungszeitraum von 3 Wochen. Dabei erfolgte die Inkubation der Proben in Zellkulturmedium mit osteogenen Supplementen (OS+).

Betrachtet wird zunächst die Zellzahl. Diese wurde anhand der Aktivität des intrazellulären Enzyms Lactatdehydrogenase (LDH) bestimmt (Abbildung 5.17a). Dargestellt sind die Ergebnisse der indirekten Kultur für unbeschichtete Ti-45Nb Substrate sowie für die elektrochemisch beschichteten Substrate und die Kontrolle, bei der die Zellen in Zellkulturmedium kultiviert wurden. Für alle drei Gruppen wurde bis Tag 14 eine Zunahme der Zellzahl beobachtet. Die Zellzahl steigt bei den Ti-45Nb Proben bis Tag 21 nicht weiter an. Im Fall der elektrochemisch beschichteten Substrate konnte im Vergleich zur Ti-45Nb Referenz eine signifikant gesteigerte Proliferation bis nach Tag 21 beobachtet werden. Die beschichteten Proben zeigten zudem die höchste Zellzahl aller betrachteten Zustände. Demzufolge haben die Extrakte der Ti-45Nb-Proben, d. h. elektrochemisch mit Sr-HAP beschichtet und nur geschliffen, keine negativen Auswirkungen auf die Proliferation der osteogen stimulierten hMSC. Für die beschichteten Proben deuten die Daten auf einen positiven Einfluss auf die Proliferation hin.

Die osteogene Differenzierung wurde anhand der Aktivität der alkalischen Phosphatase (ALP) bewertet. Die ALP-Aktivität steigt für alle betrachteten Gruppen bis Tag 14 an. Im Fall des elektrochemisch mit Sr-HAP beschichteten Substrates steigt sie im Vergleich zu Ti-45Nb (geschliffen) signifikant bis Tag 21 weiter an (Abbildung 5.17b). Dieses zeigt damit auch die höchste Aktivität der betrachteten Zustände. Somit wurde gezeigt, dass die osteogene Differenzierung von osteogen stimulierten hMSC durch die Extrakte der elektrochemisch beschichteten und unbeschichteten Ti-45Nb Substrate nicht negativ beeinflusst wurde. Die Zellzahl und die ALP-Aktivität ist bei den Sr10 Proben an Tag 21 im Vergleich zur Ti-45Nb Referenz signifikant höher, was den positiven Einfluss der Beschichtung auf die Proliferation und osteogene Differenzierung der hMSC zeigt.

Nach direkter Kultivierung der hMSC auf den Substraten erfolgte die Beurteilung der Zellmorphologie und -verteilung mittels Fluoreszenzmikroskopie. In Abbildung 5.18 ist die Zellmorphologie der osteogen stimulierten hMSC auf Ti-45Nb (nur geschliffen) und auf der Sr-modifizierten HAP Schicht nach 14 Tagen Kultivierung gezeigt. Aus den Übersichtsaufnahmen (Abb. 5.18a und c) geht hervor, dass die Zellverteilung auf der Sr-HAP-Schicht sehr ungleichmäßig ist, mit partiell sehr hohen Zelldichten, wohingegen die Zellen auf Ti-45Nb homogen verteilt sind. Dies resul-

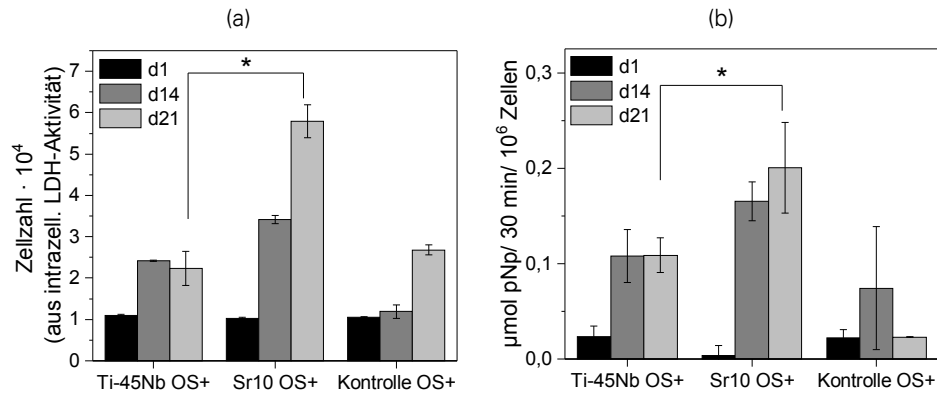


Abbildung 5.17: a) Anhand der LDH-Aktivität bestimmte Zellzahl und b) ALP-Aktivität von osteogen stimulierten (OS+) hMSC in der indirekten Zellkultur in Extrakten von Ti-45Nb (geschliffen) und elektrochemisch abgeschiedenen Sr-haltigen HAP-Schichten auf Ti-45Nb; Signifikanz: Student t-Test, $p \leq 0,05$, $n = 3$

tiert offensichtlich aus lokal unterschiedlichen Schichtdicken der Beschichtung. In den höheren Vergrößerungen der Fluoreszenzbilder (Abb. 5.18b und d) sind in beiden Fällen weit ausgebreitete Zellen zu erkennen, was qualitativ auf eine gute Verträglichkeit der Zellen mit den untersuchten Materialien hindeutet. Die Materialien unterstützen die Zelladhäsion und sind somit auch im direkten Kontakt zellkompatibel. Diese Versuche dienen einer ersten Beurteilung der Auswirkung der elektrochemisch abgeschiedenen Sr-HAP-Schichten auf das in vitro Verhalten von humanen mesenchymalen Stammzellen. Es müssen jedoch weitere Studien in der direkten Zellkultur erfolgen, um das in vitro Verhalten der Zellen genauer beurteilen zu können. Zur besseren Bewertung der Wirkung des Strontiums in der Schicht, könnte als Referenz eine HAP-Schicht ohne Strontiumsubstitution eingesetzt werden. Mit den biochemischen Ergebnissen der indirekten Zellkultur und den Fluoreszenzbildern der direkten Kultur kann jedoch geschlossen werden, dass eine elektrochemische Beschichtung von Ti-45Nb mit Strontium-substituiertem HAP die Adhäsion, Proliferation und die osteogene Differenzierung von osteogen stimulierten humanen mesenchymalen Stammzellen nicht negativ beeinflusst. Zudem kann ein positiver Effekt der Strontiumsubstitution vermutet werden.

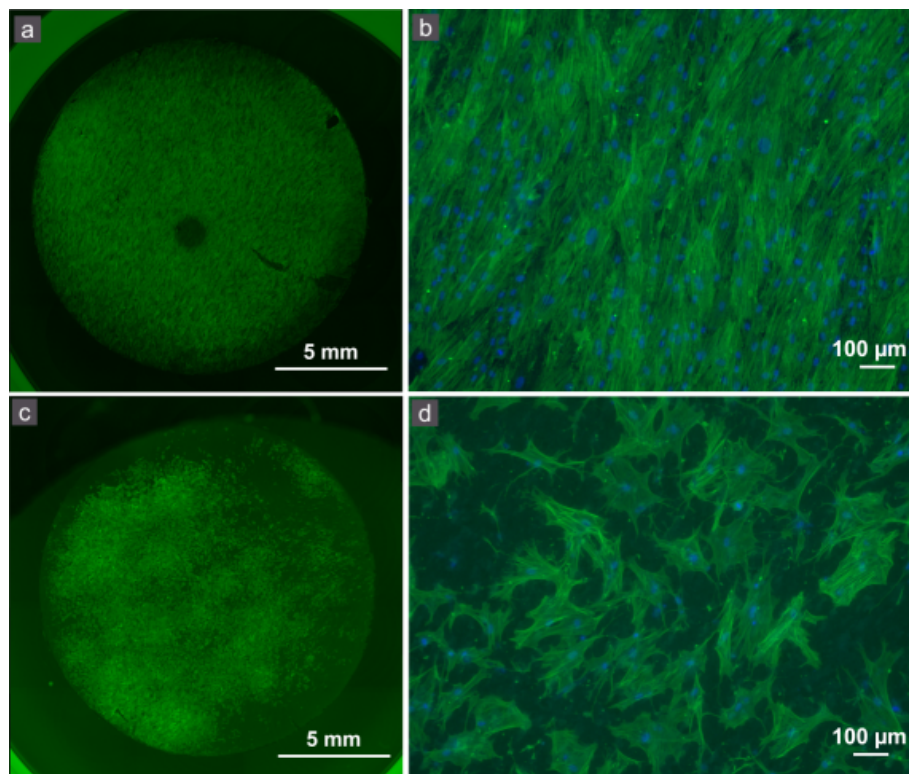


Abbildung 5.18: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von osteogen stimulierten hMSC auf (a,b) Ti-45Nb (geschliffen) und (c,d) auf einer elektrochemisch abgeschiedenen Sr-HAP-Schicht auf Ti-45Nb nach 14 Tagen Kultivierung; Fluoreszenzfärbung der Zellkerne (DAPI, blau) und des Aktins der Cytoskelette (Phalloidin-Alexa 488, grün)

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

6.1 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung pulvermetallurgischer Ansätze zur Herstellung massiver und poröser Formkörper aus einer β -Ti-Nb-Legierung. Diese soll im Hinblick auf den möglichen Einsatz als neues Knochenersatzmaterial dazu beitragen durch an den Knochen besser angepasste elastische Eigenschaften „stress-shielding“-Effekte zu minimieren. Mit der Realisierung von metallischen offenporösen Gerüststrukturen und deren Beschichtung mit strontiumhaltigem Hydroxylapatit (HAP) sollen Ansätze zur bestmöglichen Osseointegration und Unterstützung von Knochengewebereneration auch bei osteoporotischer Erkrankung aufgezeigt werden. Dies ist ein wesentliches Ziel des DFG-geförderten Sonderforschungsbereiches Trans-regio 79 „Werkstoffe für die Gewebereneration im systemisch erkrankten Knochen“, in den diese Arbeit eingebettet war.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand die metastabile β -Legierung Ti-45Nb, die im lö- sungsgeglühten Zustand einen E-Modul von nur 63 GPa aufweist. Dieser ist damit deutlich geringer, als der von derzeit klinisch eingesetztem cp-Titan und Ti-6Al-4V (105 bzw. 110 GPa) und damit auch näher am E-Modul-Bereich von Knochen (0,002 bis 40 GPa). In einem pulver- metallurgischen Ansatz wurden gasverdüstete Ti-45Nb Pulver mittels Heißpressen zunächst zu kompakten Formkörpern verpresst, mit dem Ziel, über geeignete Gefügeeinstellung und best- möglicher Partikelverzahnung maximale Druckfestigkeiten bei gleichzeitig niedrigen E-Modul- Werten zu erhalten.

Die zwei verwendeten Fraktionen des gasverdüsteten Ti-45Nb Pulvers Fraktion 45 (Partikelgröße: $<45\text{ }\mu\text{m}$) und Fraktion 250 (Partikelgröße: $100\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$) besitzen sphärische Geometrie und ein von Seigerungen geprägtes dendritisches Gefüge. Durch unterschiedliche Abkühlgeschwindig- keiten ist die mittlere Korngröße in den Partikeln des Pulvers der Fraktion 45 mit $19\text{ }\mu\text{m}$ sehr viel kleiner als die der Fraktion 250 ($102\text{ }\mu\text{m}$). Die Pulver wurden einem Mahlprozess unterzogen um diese in eine unregelmäßige Form zu überführen. Ziel war dabei eine Festigkeitssteigerung und das Erreichen einer besseren Partikelverzahnung im heißgepressten Zustand, verbunden mit einer höheren Dichte der Presslinge. Der Mahlprozess führte zu einer Homogenisierung des Gefüges, einer Reduktion der Korngröße in den Nanometerbereich und somit zu einer Ver- festigung des Pulvers. Die gasverdüsteten Ausgangspulver sind β -phasig (XRD), ebenso wie die zusätzlich mit einer Mahlenergie von 147 kWh/g gemahlenen Pulver.

Das Heißpressen der gasverdüsteten Pulverfraktionen 45 und 250 führte zu Presslingen mit rela- tiven Dichten von 99,8 bzw. 99 % mit ähnlichen Korngrößen wie das jeweilige Ausgangspulver. Aufgrund der begrenzten Abkühlgeschwindigkeit in der Heißpresse scheidete sich im Gefüge mit β -Matrixphase α -Phase als stäbchenförmige Ausscheidungen an den Korngrenzen und in

den titanreichen Seigerungen aus. Die Gehalte lagen dabei bei ca. 1 bis 4 Ma.-%. Heißgepresste Proben der gemahlenen Pulverfraktionen besitzen ein nanoskaliges β -phasiges Gefüge mit Kristallitgrößen von ca. 170 nm. Die relative Dichte liegt aufgrund des stark verfestigten Pulvers nur bei rund 95 %. Durch den erhöhten Sauerstoffanteil des gemahlenen Pulvers und die niedrigen Abkühlraten nach dem Heißpressen wird die Ausscheidung von α -Phase begünstigt. Der α -Phasenanteil steigt in den Proben des gemahlenen Pulvers der Fraktion 45 auf 11 Ma.-%, was auch zu einem erhöhten E-Modul von 80 GPa führt. Alle anderen Proben weisen trotz α -Phase im Gefüge E-Modul-Werte von ca. 70 GPa auf. Für die Proben aus gasverdüstem Pulver wurden Stauchgrenzen von 450-500 MPa bestimmt, verbunden mit hohen Bruchdehnungen. Mit dem Heißpressen der gemahlenen Pulver konnte aufgrund der Kornfeinung und der Mischkristallhärtung durch den erhöhten Sauerstoffgehalt eine Festigkeitssteigerung mit Stauchgrenzen von bis zu 900 MPa erreicht werden. Diese Werte sind auch höher als die Stauchgrenze von Ti-40Nb in gegossenem und lösungsgeglühten Zustand.

In einem nächsten Schritt wurden mittels Heißpressen mit Platzhalterphase definierte Porenanteile in die Formkörper eingebracht und der Einfluss dieser auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Zur Erzeugung von porösen Strukturen aus Ti-45Nb wurde das Legierungspulver mit Natriumchloridpulver als Platzhalterphase gemischt und analog der Proben ohne Platzhalterphase bei 600 °C und 700 MPa für 30 Minuten heißgepresst. Nach dem Abkühlen wurde der Platzhalter im Wasserbad ausgewaschen. Die Gefügeentwicklung in den Stegen verläuft analog zu den Proben, die ohne Platzhalterphase hergestellt wurden. Die Erzeugung von Proben mit einer Porosität von mehr als 30 % war nur mit dem Pulver der Fraktion 45 möglich. Mit Erhöhung der Porosität nahm die Dicke der Stege ab und der Anteil der Mikroporosität in den Stegen stieg, was mittels Röntgen-Computertomographie gezeigt wurde. Mittels Heliumpyknometrie wurde der Gesamtanteil der Porosität bestimmt. Das zugegebene Volumen an Platzhalterphase stimmt mit der resultierenden Gesamtporosität überein.

Die mechanischen Eigenschaften wurden im Druckversuch ermittelt. Im Vergleich zum gleich prozessierten makroporösen cp-Titan zeigen die makroporösen Ti-45Nb Proben ein sehr duktiler Verhalten. Makroporöse Proben mit 17 % Porosität aus dem gemahlenen Pulver der Fraktion 45 zeigen höhere Festigkeiten als cp-Titan, die Duktilität ist jedoch reduziert. Eine röntgencomputertomographie gestützte Charakterisierung im unterbrochenen Druckversuch zeigt das Verdichtungsverhalten einer makroporösen Ti-45Nb Probe mit 50 % Porosität. Probenbereiche mit erhöhter Porosität im unteren Teil der Probe wurden dabei zuerst verdichtet. Allgemein können mit makroporösem Ti-45Nb mechanische Eigenschaften erreicht werden, die denen des spöngigen Knochens entsprechen. Die hohe Bruchdehnung zeigt zudem die hohe Schadenstoleranz dieser Strukturen.

Mittels Elektrodeposition von strontiumhaltigen Hydroxylapatitschichten sollten bioaktive Oberflächenzustände auf den porösen Formkörpern geschaffen werden. Zum fundamentalen Verständnis der ablaufenden Reaktionen im Hinblick auf die Substitution von Calcium durch Strontium wurden zunächst potentiodynamische Polarisationsstudien und potentiostatische Abscheideversuche auf planaren Modellsubstraten der Ti-45Nb Legierung durchgeführt. Die Versuche fanden in einer wässrigen Elektrolytlösung mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bei 60 °C statt. Ausgehend von einer strontiumfreien Elektrolytlösung Sr0 wurde der Calciumionengehalt zunehmend mit Strontiumionen substituiert (Sr10, Sr50) und zum Schluss ganz ersetzt (Sr100). Anhand der Stromdichte-Potentialkurven konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Strontiumionen zur Elektrolytlösung die Reaktionsabläufe verändert werden. Erste Ansätze zur Rolle des Strontiums während der elektrochemischen Abscheidung wurden vorgestellt.

Es erfolgte eine potentiostatische Abscheidung bei den in den Stromdichte-Potentialkurven identifizierten Potentialen für 3 h. Anhand der Stromtransienten wurde die Abscheidekinetik beurteilt. Je höher der Strontiumionenanteil, desto mehr werden die ablaufenden Reaktionen inhibiert. Während der Abscheidung konnte ein zweistufiger Prozess identifiziert werden, ähnlich

wie es in Studien zur chemischen Fällung von HAP berichtet wurde. Eine Abscheidung in Elektrolytlösung Sr10 führte, ähnlich wie die Abscheidung in Sr0, zu einer Schicht mit plattenartiger Morphologie. Mittels Röntgenbeugung im streifenden Einfall wurde die HAP-Phase mit einer bevorzugten Ausrichtung entlang der kristallographischen {002}-Ebenen nachgewiesen. Mit zunehmendem Strontiumanteil in der Lösung zeigten die Röntgendiffraktogramme der Schichten nur sehr kleine intensitätsschwache Reflexe. Bei vollständiger Strontiumsubstitution waren die Schichten geprägt von balkenartigen Kristalliten.

Im Hinblick auf die spätere Abscheidung der Schichten auf und in porösen Ti-45Nb-Strukturen wurde der galvanostatisch gepulste Abscheidemodus untersucht, zunächst auf ebenen Substraten. Mittels galvanostatisch gepulster Abscheidung kann der Stoffumsatz an der Kathode erhöht und somit die Abscheidedauer deutlich verringert werden. In den Pulspausen können neue Reaktanten antransportiert und die entstandenen Wasserstoffbläschen abgelöst werden. Dies ist speziell in bei einer komplexen Geometrie des zu beschichtenden Teils wichtig. Alle galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten wiesen eine nadelige Morphologie auf. Die Strukturgrößen im nanoskaligen Bereich sind durch den immer wieder unterbrochenen Wachstumsprozess im Vergleich zu den potentiostatisch abgeschiedenen Schichten viel kleiner. Zudem sind die galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten geprägt von lokalen Defekten aufgrund der Entstehung von Wasserstoffblasen. Die HAP-Phase lässt sich mittels Röntgenbeugung eindeutig als Hauptphase identifizieren. Mit steigendem Strontiumionengehalt ist eine deutliche Verschiebung der Beugungsreflexe zu kleineren Winkeln beobachtbar, zurückzuführen auf die Aufweitung des HAP-Gitters durch den Einbau der etwas größeren Strontiumatome an die Calciumpositionen. Die in Sr100-Elektrolytlösung abgeschiedenen Schichten waren sehr inhomogen in Morphologie und Schichtdicke.

Mittels ICP-OES wurde die Schichtzusammensetzung von Sr10-Schichten untersucht. Die HAP-Phase wurde stöchiometrisch gebildet, da das $(\text{Sr}+\text{Ca})/\text{P}$ mit 1,65 dem theoretischen Ca/P -Verhältnis von HAP (1,67) sehr nahe kommt. Es sind jedoch nicht alle in der Elektrolytlösung angebotenen Strontiumspezies in die Schicht eingebaut worden. Mittels GDOES wurde die Zusammensetzung entlang der Schichtdicke von Sr10 und Sr50-Schichten untersucht und dabei eine inhomogene Sr- und Ca-Verteilung festgestellt. Für Sr10-Schichten waren die Schichtdicken mit 3 μm etwas dicker als die Sr50-Schichten (0,8 μm). Mit einem Auslagerungsversuch wurde die Freisetzung von Calcium-, Phosphor- und Strontiumspezies aus Sr10-Schichten untersucht. In den ersten 4 h ist ein steiler Anstieg in der Konzentration der untersuchten freigesetzten Metallionen zu verzeichnen. Danach wird bis zum Ende der Auslagerungszeit (7 Tage) nur noch ein geringer weiterer Anstieg beobachtet, aufgrund eines Sättigungseffektes zwischen Freisetzung und wieder Ausfällen von CaP-Phasen auf der Probenoberfläche.

Zur Übertragung der elektrochemischen Studien vom ebenen Modellsubstrat auf makroporöse Ti-45Nb-Strukturen war eine umfangreiche Anpassung des Versuchsstandes notwendig. Es wurde gezeigt, dass die Beschichtung der porösen Strukturen mit Schichtmorphologien, wie sie auch auf dem Kompaktmaterial erhalten wurden, möglich ist.

Zudem wurde die Auswirkung der elektrochemisch abgeschiedenen Sr-HAP-Schichten auf das in vitro Verhalten von humanen mesenchymalen Stammzellen (hMSC) untersucht. Mit den biochemischen Ergebnissen der indirekten Zellkultur und den Fluoreszenzbildern der direkten Kultur konnte geschlossen werden, dass die elektrochemische Beschichtung von Ti-45Nb mit strontium-substituiertem HAP die Proliferation und die osteogene Differenzierung von osteogen stimulierten hMSC positiv beeinflusst.

Mittels Heißpressen konnte gasverdüstes Ti-45Nb-Pulver zu kompakten Formkörpern mit relativen Dichten von bis zu 99,8 % erzeugt werden. Eine Erhöhung der Festigkeit unter Beibehaltung eines E-Moduls von ca. 70 GPa wurde durch das Mahlen des Pulvers und anschließendes Heißpressen erreicht. Die Herstellung von porösen Formkörpern mit definierten Poro-

sitätsgehalten wurde durch das Heißpressen mit Natriumchlorid als Platzhalterphase realisiert. Auch hier konnte durch das Verpressen des zusätzlich gemahlenen Pulvers eine Festigkeitssteigerung im Vergleich zum nur gasverdünsten Pulver gezeigt werden. Die elektrochemische Beschichtung der Strukturen mit strontium-modifiziertem Hydroxylapatit wurde auf ebenem Ti-45Nb-Kompaktmaterial demonstriert und der positive Effekt der Beschichtung auf humane mesenchymale Stammzellen in vitro gezeigt. Der galvanostatisch gepulste Abscheidemodus und eine 10 %ige Substitution von Calcium durch Strontium in der Elektrolytlösung erwies sich als zielführend für eine homogene Oberflächenbeschichtung. Diese Versuche konnten auch erfolgreich auf porösen Ti-45Nb-Strukturen übertragen werden. Poröses Ti-45Nb als Träger bioaktiver Sr-HAP Schichten ist somit ein potentiell Knochenersatzmaterial für Knochendefekte im systemisch erkrankten Knochen.

6.2 AUSBLICK

Weiterführende Arbeiten sollten die weitere Untersuchung der Steifigkeitseigenschaften der erzeugten makroporösen Ti-45Nb Formkörper beinhalten. Dies könnte die Prüfung mit geeigneten Ultraschallfrequenzen sein und die mechanische Prüfung im Druckversuch mit Hystereseversuchen bei kleinen Stauchungen.

Die elektrochemisch beschichteten porösen Strukturen sollten mit geeigneten Methoden umfangreich hinsichtlich Phasenzusammensetzung und Freisetzung von Strontiumspezies aus den abgeschiedenen Schichten charakterisiert werden. In weiteren elektrochemischen Studien sollte die Rolle von Strontiumionen bei der Abscheidung von Calciumphosphaten weiter beleuchtet werden. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu bereits erste Ansätze vorgestellt und Reaktionsabläufe beschrieben. Ein Ziel sollte dabei auch sein, den Anteil an Strontiumspezies in der Schicht gezielt einzustellen, um dann in einem nächsten Schritt gewünschte Strontiumionenkonzentrationen freisetzen zu können.

Die in vitro Untersuchungen geben einen ersten Anhaltspunkt auf die Verträglichkeit der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten. Es sollten in jedem Fall weitere Zellversuche in direkter Kultur mit Stammzellen von mehreren Spendern durchgeführt werden, da sich diese in den Proliferationsraten und ALP-Aktivitäten unter osteogener Stimulation unterschiedlich verhalten. Um die Wirkung des aus den Schichten freigesetzten Strontiums besser zu beurteilen, sollte als Referenz unsubstituierter HAP verwendet werden.

Die erhaltenen Ergebnisse könnten auch auf andere β -Titanlegierungen übertragen werden. Zudem eignen sich die gasverdünsten sphärischen Ti-Nb Pulver sehr gut für generative Fertigungsverfahren wie z. B. das selektive Laserschmelzen, bei dem 3D-Gitterstrukturen mit Steifigkeiten angepasst an die gestörte Mikroarchitektur des osteoporotischen Knochendefektes gefertigt werden könnten. Diese Strukturen könnten dann wiederum elektrochemisch mit Sr-HAP beschichtet werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Bewertung der Dauerfestigkeit der kompakten und porösen heißgepressten Formkörper, da diese im Anwendungsfall immer einer schwingenden Belastung ausgesetzt wären und bisher nur im quasistatischen Druckversuch geprüft wurden.

ANHANG

A.1 PARTIKELGRÖßENVERTEILUNGEN

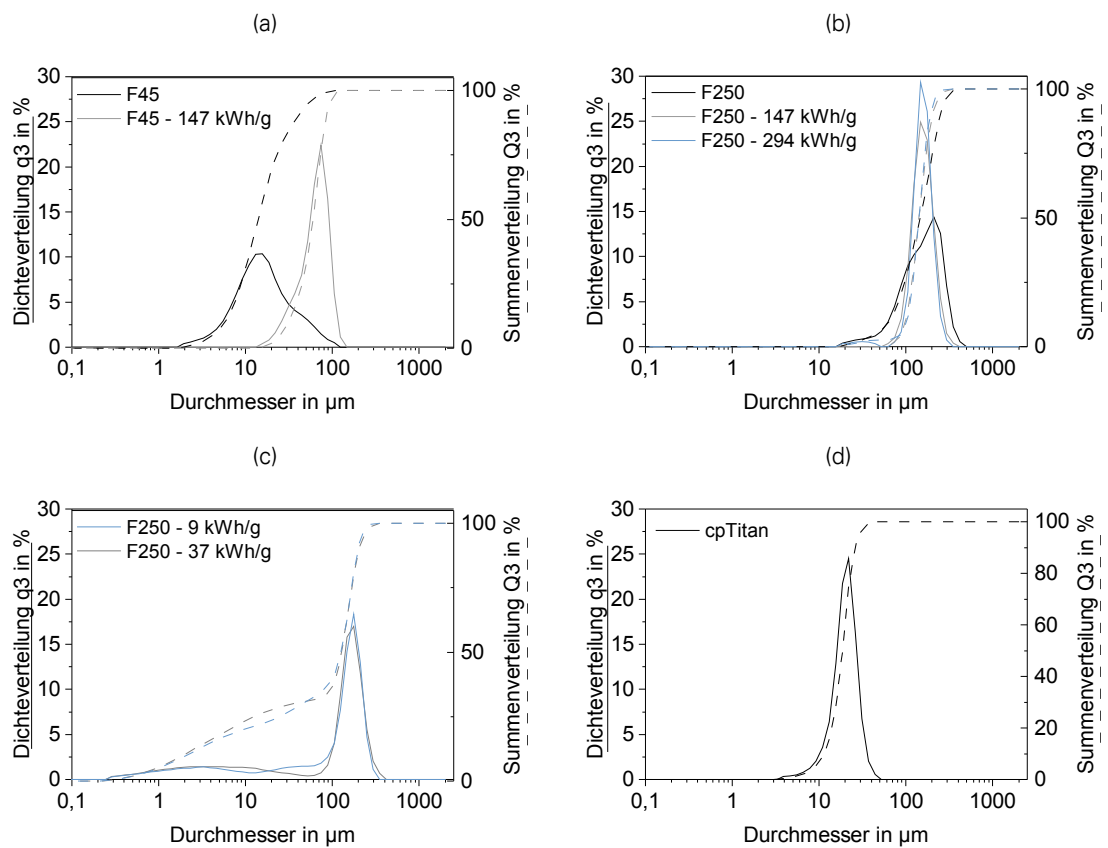


Abbildung A.1: Partikelgrößenverteilungen der gasverdünsten und zusätzlich gemahlenden (Mahlenergie angegeben) Pulver der Fraktion 45 und Fraktion 250 und des Referenzpulvers cp-Titan

Tabelle A.1: Werte der 0,1-; 0,5- und 0,9-Quantile der Summenverteilungen aus der Partikelgrößenanalyse der gasverdünsten und zusätzlich gemahlenen Pulver der Fraktion 45 (F45) und Fraktion 250 (F250) mit den jeweiligen Mahlenergien

Pulver	d_{10} in μm	d_{50} in μm	d_{90} in μm
F45	5	11	28
F45 + 147 kWh/g	32	61	83
F250	58	138	257
F250 + 9 kWh/g	3	124	231
F250 + 37 kWh/g	3	133	208
F250 + 147 kWh/g	97	139	195
F250 + 294 kWh/g	104	137	202
cp-Titan	11	18	25

A.2 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN MAKROPORÖSER PROBEN AUS DEM DRUCKVERSUCH

Tabelle A.2: Eigenschaften makroporöser Proben in runder Geometrie ($\varnothing=10\text{ mm}$, $h=10\text{ mm}$) aus gasverdünstem Pulver der Fraktion 45 (F45) und Fraktion 250 (F250), aus zusätzlich bei 147 kWh/g gemahlenem Pulver der Fraktion 250 (F250-M) und aus cp-Titan, Stauchgrenze $\sigma(E)$ in MPa, E-Modul E in GPa

Ti-45Nb F45			Ti-45Nb F250		Ti-45Nb F250-M		cp-Titan	
Porosität	$\sigma(E)$	E	$\sigma(E)$	E	$\sigma(E)$	E	$\sigma(E)$	E
30 %	93±21	7±1	53±29	3±1	92±5	5±2	83±14	9 ±1
40 %	52±8	4±1					43±10	4 ±1
50 %	32±5	2±1					16±5	2 ±1
60 %	26±12	1±0,4					9±8	2 ±1

Tabelle A.3: Eigenschaften makroporöser Proben in eckiger Geometrie (5x5x10 mm) aus gasverdünstem und zusätzlich bei 147 kWh/g gemahlen Pulver (M) der Fraktion 45 (F 45) und cp-Titan, Stauchgrenze $\sigma(E)$ in MPa, E-Modul E in GPa

Ti-45Nb F45			Ti-45Nb F45-M		cp-Titan	
Porosität	$\sigma(E)$	E	$\sigma(E)$	E	$\sigma(E)$	E
30 %	78±4	12±2	263±39	8±2	82±7	13±2
40 %	43±1	5±1			57±5	11±1
50 %	27±7	4±1			30±5	5±1
60 %	9±3	2±1				

A.3 EDX-ELEMENTVERTEILUNGSKARTE EINER HEIßGEPRESSTEN PROBE AUS PULVER DER FRAKTION 250

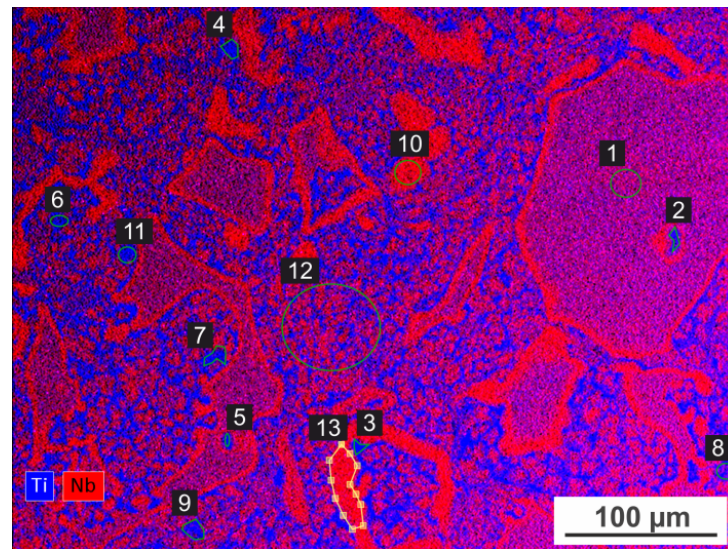


Abbildung A.2: EDX-Elementverteilungskarte einer heißgepressten Probe aus Pulver der Fraktion 250; Die Zusammensetzungen der markierten Bereiche sind in Tabelle A.4 zu finden.

Tabelle A.4: Quantifizierung der Elementgehalte in Ma.-% der in den in Abbildung A.2 gekennzeichneten Bereichen einer EDX-Elementverteilungskarte einer heißgepressten Probe aus Pulver der Fraktion 250

Bereich	Titan	Niob
1	56,6	43,4
2	62,6	37,4
3	65,9	34,1
4	63,0	37,0
5	69,3	30,7
6	62,4	37,6
7	63,4	36,6
8	62,1	37,9
9	62,2	37,8
10	50,6	49,4
11	63,0	37,0
12	57,0	43,0
13	50,7	49,3

A.4 GRAUWERTHISTOGRAMME DER XCT-SCHNITTBILDER

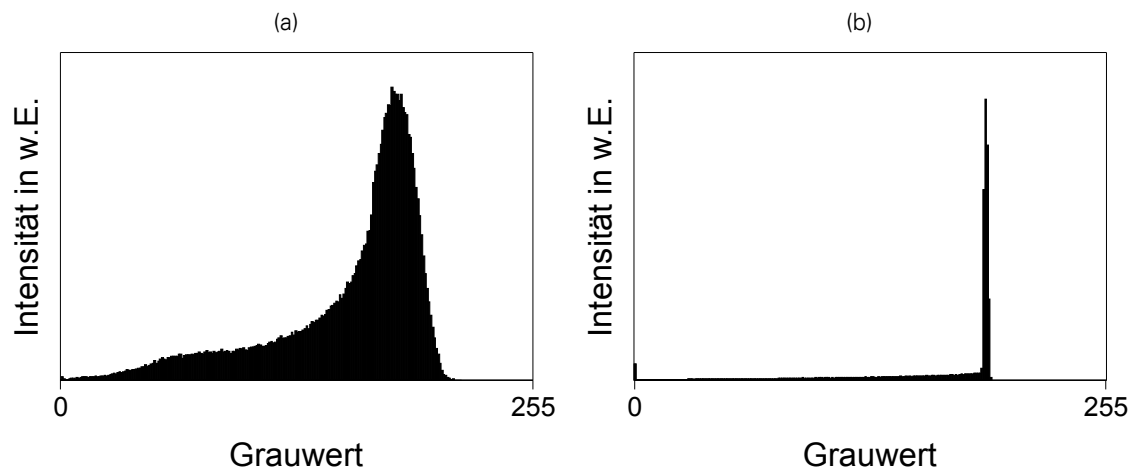


Abbildung A.3: Grauwertistogramme der XCT-Schnittbilder aus a) Abbildung 4.11e und b) Abbildung 4.11f

LITERATUR

- [1] B. Häussler u. a. „Epidemiology, treatment and costs of osteoporosis in Germany - The BoneEVA Study“. In: *Osteoporosis International* 18.1 (2007), S. 77–84. doi: 10.1007/s00198-006-0206-y.
- [2] P. Hadji u. a. „The Epidemiology of Osteoporosis—Bone Evaluation Study (BEST): An Analysis of Routine Health Insurance Data“. In: *Dtsch Arztebl Int* 110.4 (2013), S. 52–7. doi: 10.3238/arztebl.2013.0052.
- [3] E. Soldner und G. Herr. „Knochen, Knochentransplantate und Knochenersatzmaterialien“. In: *Trauma und Berufskrankheit* 3.4 (2001), S. 256–269. doi: 10.1007/s10039-001-0503-9.
- [4] L. J. Gibson und M. F. Ashby. *Cellular Solids*. 2. Aufl. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. isbn: 0 521 49911 9.
- [5] M. Niinomi und M. Nakai. „Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone.“ In: *International journal of biomaterials* 2011 (Jan. 2011), S. 836587. doi: 10.1155/2011/836587.
- [6] K. Alvarez und H. Nakajima. „Metallic Scaffolds for Bone Regeneration“. In: *Materials* 2.3 (2009), S. 790–832. doi: 10.3390/ma2030790.
- [7] J. Breme, V. Biehl und A. Hoffmann. „Tailor-Made Composites Based on Titanium for Medical Devices“. In: 5 (2000), S. 270–275.
- [8] Y. Oshida. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. Oxford, UK: Elsevier, 2010, 28ff. isbn: 978-0-08-045142-8.
- [9] C. M. Lee, C. P. Ju und J. H. Chern Lin. „Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys.“ In: *Journal of oral rehabilitation* 29.4 (Apr. 2002), S. 314–22.
- [10] D. R. Crapper, S. S. Krishnan und S. Quittkat. „Aluminium, Neurofibrillary Degeneration and Alzheimer’s Disease“. In: *Brain* 99.1 (1976), S. 67–80. doi: 10.1093/brain/99.1.67.
- [11] S. G. Steinemann. „Metal implants and surface reactions.“ In: *Injury* 27 Suppl 3 (Jan. 1996), SC16–22.
- [12] X. Liu, P. Chu und C. Ding. „Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications“. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 47.3-4 (Dez. 2004), S. 49–121. doi: 10.1016/j.mser.2004.11.001.
- [13] M. Geetha u. a. „Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review“. In: *Progress in Materials Science* 54.3 (Mai 2009), S. 397–425. doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
- [14] M. Thieme u. a. „Titanium Powder Sintering for Preparation of a Porous FGM Destined as a Skeletal Replacement Implant“. In: *Materials Science Forum* 308-311. October 2015 (1999), S. 374–382. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.308-311.374.

- [15] Y. Li u. a. „New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications“. In: *Materials* 7.3 (März 2014), S. 1709–1800. doi: 10.3390/ma7031709.
- [16] F. Yang u. a. „Strontium Enhances Osteogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells and In Vivo Bone Formation by Activating Wnt/Catenin Signaling“. In: *STEM CELLS* 29.6 (Juni 2011), S. 981–991. doi: 10.1002/stem.646.
- [17] A. Barbara u. a. „Normal matrix mineralization induced by strontium ranelate in MC3T3-E1 osteogenic cells“. In: *Metabolism* 53.4 (2004), S. 532–537. doi: 10.1016/j.metabol.2003.10.022.
- [18] P. J. Marie. „Strontium ranelate: New insights into its dual mode of action“. In: *Bone* 40.5 (2007), S5–S8. doi: 10.1016/j.bone.2007.02.003.
- [19] E. Bonnelye u. a. „Dual effect of strontium ranelate: Stimulation of osteoblast differentiation and inhibition of osteoclast formation and resorption in vitro“. In: *Bone* 42.1 (2008), S. 129–138. doi: 10.1016/j.bone.2007.08.043.
- [20] O. R. Leeuwenkamp u. a. „Human pharmacokinetics of orally administered strontium“. In: *Calcified Tissue International* 47.3 (Sep. 1990), S. 136–141. doi: 10.1007/BF02555977.
- [21] M. J. Filiaggi, N.A. Coombs und R. M. Pilliar. „Characterization of the interface in the plasma-sprayed HA coating / Ti-6Al-4V implant system“. In: *Journal of biomedical materials research* 25 (1991), S. 1211–1229. doi: 10.1002/jbm.820251004.
- [22] Y. Xin u. a. „Bioactive SrTiO₃ Nanotube Arrays : Osteoporotic Bone Implants“. In: *ASC Nano* 3.10 (2009), S. 3228–3234.
- [23] Y. Bai u. a. „Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young’s modulus“. In: *Materials Science and Engineering C* 59 (2016), S. 565–576. doi: 10.1016/j.msec.2015.10.062.
- [24] A. Helth u. a. „Chemical nanoroughening of Ti40Nb surfaces and its effect on human mesenchymal stromal cell response“. In: *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 102B.1 (2013), S. 31–41. doi: 10.1002/jbm.b.32976.
- [25] S. Pilz u. a. „Metal release and cell biological compatibility of beta-type Ti-40Nb containing indium“. In: *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* (2017), S. 1–12. doi: 10.1002/jbm.b.33976.
- [26] E. Wintermantel und S. Ha. *Medizintechnik Life Science Engineering*. 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. isbn: 978-3-540-74924-0. doi: 10.1007/978-3-540-74925-7. url: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-74925-7>.
- [27] M. Long und H. J. Rack. „Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective“. In: *Biomaterials* 19.18 (1998), S. 1621–39.
- [28] T. M. Keaveny, E. F. Morgan und O. C. Yeh. „Bone Mechanics“. In: *Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design*. 2004. Kap. 8, S. 1–24.
- [29] M. Niinomi. „Fatigue characteristics of metallic biomaterials“. In: *International Journal of Fatigue* 29.6 (2007), S. 992–1000. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2006.09.021.
- [30] M. Peters und C. Leyens, Hrsg. *Titan und Titanlegierungen*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Sep. 2002. isbn: 9783527611089. doi: 10.1002/9783527611089.
- [31] P. J. Bania. „Beta titanium alloys and their role in the titanium industry“. In: *JOM* 46.7 (1994), S. 16–19.
- [32] A. Helth u. a. „Effect of thermomechanical processing on the mechanical biofunctionality of a low modulus Ti-40Nb alloy“. In: *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 65 (2017), S. 137–150. doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.08.017.

- [33] H. Matsumoto, S. Watanabe und S. Hanada. „Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated“ In: *Journal of Alloys and Compounds* 439.1-2 (2007), S. 146–155. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.08.267.
- [34] M. Niinomi, M. Nakai und J. Hieda. „Development of new metallic alloys for biomedical applications.“ In: *Acta biomaterialia* 8.11 (2012), S. 3888–903. doi: 10.1016/j.actbio.2012.06.037.
- [35] S. Hanada, H. Matsumoto und S. Watanabe. „Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues“ In: *International Congress Series* 1284 (2005), S. 239–247. doi: 10.1016/j.ics.2005.06.084.
- [36] M. Metikos-Hukovi, A. Kwokal und J. Piljac. „The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution“ In: *Biomaterials* 24.21 (2003), S. 3765–3775. doi: 10.1016/S0142-9612(03)00252-7.
- [37] M. Geetha u. a. „Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy“ In: *Corrosion Science* 46.4 (2004), S. 877–892. doi: 10.1016/S0010-938X(03)00186-0.
- [38] Y. Okazaki und E. Gotoh. „Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro“ In: *Biomaterials* 26.1 (2005), S. 11–21. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.005.
- [39] Y. Okazaki u. a. „Comparison of metal concentrations in rat tibia tissues with various metallic implants“ In: *Biomaterials* 25.28 (2004), S. 5913–5920. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.064.
- [40] J. M. Silcock. „An X-ray examination of the α phase in TiV, TiMo and TiCr alloys“ In: *Acta Metallurgica* 6.7 (1958), S. 481–493. doi: 10.1016/0001-6160(58)90111-1.
- [41] S. Banerjee und P. Mukhopadhyay. *Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. Hrsg. von Robert Cahn. 1st. Oxford: Elsevier, 2007. isbn: 978-0-08-042145-2.
- [42] M. Calin u. a. „Elastic softening of β -type Ti–Nb alloys by indium (In) additions“ In: *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 39 (2014), S. 162–174. doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.07.010.
- [43] S. Pilz u. a. „Thermomechanical processing of In-containing β -type Ti–Nb alloys“ In: *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 79 (2017), S. 283–291. doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.12.028.
- [44] A. Gebert u. a. „Effect of indium (In) on corrosion and passivity of a beta-type Ti–Nb alloy in Ringer’s solution“ In: *Applied Surface Science* 335 (2015), S. 213–222. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.058.
- [45] P. J. Thurner u. a. „High-speed photography of human trabecular bone during compression“ In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 874. Structure and Mechanical Behavior of Biological Materials (2005), S. 97–102. doi: 10.1557/jmr.2006.0139.
- [46] J. Goldhahn u. a. „Clinical evaluation of medicinal products for acceleration of fracture healing in patients with osteoporosis“ In: *Bone* 43.2 (2008), S. 343–347. doi: 10.1016/j.bone.2008.04.017.
- [47] G. Lewis. „Properties of open-cell porous metals and alloys for orthopaedic applications“ In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 24 (2013), S. 2293–2325. doi: 10.1007/s10856-013-4998-y.
- [48] I. Oh u. a. „Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering“ In: *Scripta Materialia* 49.12 (2003), S. 1197–1202. doi: 10.1016/j.scriptamat.2003.08.018.

- [49] K. Zhuravleva. „Porous beta-Type Ti-Nb alloy for biomedical applications“. Diss. TU Dresden, 2014.
- [50] G. Ryan, A. Pandit und D. Apatsidis. „Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications“. In: *Biomaterials* 27.13 (2006), S. 2651–2670. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.12.002.
- [51] M. Bram. „Pulvermetallurgische Herstellung von porösem Titan und von NiTi-Legierungen für biomedizinische Anwendungen“. Habilitationsschrift. 2013. isbn: 978-3-89336-866-2.
- [52] D. S. Li u. a. „Space-holder engineered porous NiTi shape memory alloys with improved pore characteristics and mechanical properties“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 474.1-2 (2009), S. 1–5. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.06.043.
- [53] C. E. Wen u. a. „Processing of biocompatible porous Ti and Mg“. In: *Scripta Materialia* 45 (2001), S. 1147–1153. doi: 10.1016/S1359-6462(01)01132-0.
- [54] Y. H. Li u. a. „Powder sintering of porous Ti-15Mo alloy from TiH₂ and Mo powders“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 485.1-2 (2009), S. 215–218. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.06.003.
- [55] Z. Gao u. a. „Mechanical modulation and bioactive surface modification of porous Ti-10Mo alloy for bone implants“. In: *Materials and Design* 42 (2012), S. 13–20. doi: 10.1016/j.matdes.2012.05.041.
- [56] W. Niu u. a. „Processing and properties of porous titanium using space holder technique“. In: *Materials Science and Engineering: A* 506.1-2 (2009), S. 148–151. doi: 10.1016/j.msea.2008.11.022.
- [57] B. Velasco, E. Gordo und S. A. Tsipas. „MAX phase Ti₂AlC foams using a leachable space-holder material“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 646 (2015), S. 1036–1042. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.235.
- [58] G. Adamek und J. Jakubowicz. „Tantalum foam made with sucrose as a space holder“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 53 (2015), S. 51–55. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2015.04.012.
- [59] A. Mansourighasri, N. Muhamad und A. B. Sulong. „Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 212.1 (2012), S. 83–89. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2011.08.008.
- [60] T. Aydogmus und S. Bor. „Processing of porous TiNi alloys using magnesium as space holder“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 478.1-2 (2009), S. 705–710. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.141.
- [61] Z. Esen und S. Bor. „Processing of titanium foams using magnesium spacer particles“. In: *Scripta Materialia* 56.5 (2007), S. 341–344. doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.11.010.
- [62] K. Zhuravleva u. a. „Porous low modulus Ti40Nb compacts with electrodeposited hydroxyapatite coating for biomedical applications.“ In: *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* 33.4 (2013), S. 2280–2287. doi: 10.1016/j.msec.2013.01.049.
- [63] X. Wang u. a. „Preparation of porous titanium materials by powder sintering process and use of space holder technique“. In: *Journal of Iron and Steel Research, International* 24.1 (2017), S. 97–102. doi: 10.1016/S1006-706X(17)30014-6.
- [64] B. Ye und D. C. Dunand. „Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders“. In: *Materials Science and Engineering A* 528.2 (2010), S. 691–697. doi: 10.1016/j.msea.2010.09.054.

- [65] S. R. Bhattarai u. a. „Novel production method and in-vitro cell compatibility of porous Ti-6Al-4V alloy disk for hard tissue engineering“. In: *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* 86.2 (2008), S. 289–299. doi: 10.1002/jbm.a.31490.
- [66] D. R. Lide, Hrsg. *CRC handbook of chemistry and physics*. 84. Aufl. CRC Press, 2004.
- [67] I. Mukhopadhyay u. a. „Crystallization of spherical common salt in the submillimeter size range without habit modifier“. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (2010), S. 12197–12203. doi: 10.1021/ie1016317.
- [68] D. Aquilano u. a. „{1 0 0} and {1 1 1} forms of the NaCl crystals coexisting in growth from pure aqueous solution“. In: *Journal of Crystal Growth* 311.2 (2009), S. 399–403. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.11.006.
- [69] M. Qian und F. H. Froes. *Titanium Powder Metallurgy*. 1. Aufl. Oxford, UK: Elsevier, 2015. isbn: 978-0-12-800054-0.
- [70] L.-P. Lefebvre, E. Baril und L. de Camaret. „The effect of oxygen, nitrogen and carbon on the microstructure and compression properties of titanium foams“. In: *Journal of Materials Research* 28.17 (2013), S. 2453–2460. doi: 10.1557/jmr.2013.114.
- [71] C. Torres-Sanchez, J. McLaughlin und A. Fotticchia. „Porosity and pore size effect on the properties of sintered Ti35Nb4Sn alloy scaffolds and their suitability for tissue engineering applications“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 731 (2018), S. 189–199. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.026.
- [72] J. G. Lin, Y. F. Zhang und M. Ma. „Preparation of porous Ti35Nb alloy and its mechanical properties under monotonic and cyclic loading“. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20.3 (2010), S. 390–394. doi: 10.1016/S1003-6326(09)60151-5.
- [73] M. Lai u. a. „Effect of Pore Structure Regulation on the Properties of Porous TiNbZr Shape Memory Alloys for Biomedical Application“. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 24.1 (2015), S. 136–142. doi: 10.1007/s11665-014-1299-7.
- [74] P. C. Angelo und R. Subramanian. *Powder Metallurgy: Science Technology and Applications*. Delhi: PHI Learning Private Ltd., 2008. isbn: 978-81-203-3281-2.
- [75] W. Schatt, K.-P. Wieters und B. Kieback, Hrsg. *Pulvermetallurgie*. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2007. isbn: 978-3-540-23652-8. doi: 10.1007/978-3-540-68112-0. url: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-68112-0>.
- [76] C. Suryanarayana. „Mechanical alloying and milling“. In: *Progress in Materials Science* 46.1-2 (2001), S. 1–184. doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [77] M. Yan u. a. „Impacts of trace carbon on the microstructure of as-sintered biomedical Ti-15Mo alloy and reassessment of the maximum carbon limit“. In: *Acta Biomaterialia* 10.2 (2014), S. 1014–1023. doi: 10.1016/j.actbio.2013.10.034.
- [78] K. Zhuravleva u. a. „Phase transformations in ball-milled Ti-40Nb and Ti-45Nb powders upon quenching from the β -phase region“. In: *Powder Technology* 253 (2014), S. 166–171. doi: 10.1016/j.powtec.2013.11.002.
- [79] H.-P. Degischer und B. Kriszt, Hrsg. *Handbook of Cellular Metals*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. isbn: 3527303391. doi: 10.1002/3527600558.
- [80] *DIN 50134:2008-10 Prüfung von metallischen Werkstoffen – Druckversuch an metallischen zellularen Werkstoffen*.
- [81] R. Wauthle u. a. „Revival of pure titanium for dynamically loaded porous implants using additive manufacturing“. In: *Materials Science and Engineering: C* 54 (2015), S. 94–100. doi: 10.1016/j.msec.2015.05.001.

- [82] Y. Torres u. a. „Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications“. In: *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 42.4 (2011), S. 891–900. doi: 10.1007/s11663-011-9521-6.
- [83] *DIN 50106:2007-03 Prüfung metallischer Werkstoffe – Druckversuch.*
- [84] K. Y.G. McCullough, N. A. Fleck und M. F. Ashby. „Uniaxial stress-strain behaviour of aluminum alloy foams“. In: *Acta Materialia* 47.8 (1999), S. 2323–2330. doi: 10.1016/S1359-6454(99)00128-7.
- [85] H. Blumenauer. *Werkstoffprüfung*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1976.
- [86] Y. Torres, J.J. Pavón und J.A. Rodríguez. „Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 212.5 (2012), S. 1061–1069. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2011.12.015.
- [87] C. Kohlhauser u. a. „Ultrasonic characterisation of porous biomaterials across different frequencies“. In: *Strain* 45.1 (2009), S. 34–44. doi: 10.1111/j.1475-1305.2008.00417.x.
- [88] S. Bauer u. a. „Engineering biocompatible implant surfaces. Part I: Materials and surfaces“. In: *Progress in Materials Science* 58 (2012), S. 261–326. doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.09.001.
- [89] T. Hanawa. „Research and development of metals for medical devices based on clinical needs“. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 13.6 (2012). doi: 10.1088/1468-6996/13/6/064102.
- [90] M. Vallet-Regí und J. M. González-Calbet. „Calcium phosphates as substitution of bone tissues“. In: *Progress in Solid State Chemistry* 32.1-2 (2004), S. 1–31. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.07.001.
- [91] M. Sadat-Shojai u. a. „Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures“. In: *Acta biomaterialia* 9.8 (2013), S. 7591–621. doi: 10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- [92] N. Eliaz. „Electrocrystallization of Calcium Phosphates“. In: *Israel Journal of Chemistry* 48.3-4 (2008), S. 159–168. doi: 10.1560/IJC.48.3-4.159.
- [93] W. Pschyrembel. *Pschyrembel Klinisches Wörterbuch*. 261. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [94] N. Eliaz und T. M. Sridhar. „Electrocrystallization of hydroxyapatite and its dependence on solution conditions“. In: *Crystal Growth and Design* 8.11 (2008), S. 3965–3977. doi: 10.1021/cg800016h.
- [95] S. Yin und D. E. Ellis. „First-principles investigations of Ti-substituted hydroxyapatite electronic structure“. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12.1 (2010), S. 156–163. doi: 10.1039/B915171K.
- [96] Y. P. Lu u. a. „Plasma-sprayed hydroxyapatite+titanania composite bond coat for hydroxyapatite coating on titanium substrate“. In: *Biomaterials* 25 (2004), S. 4393–4403. doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.10.092.
- [97] X. Zheng, M. Huang und C. Ding. „Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite / Ti composite coatings“. In: *Biomaterials* 21 (2000), S. 841–849.
- [98] L. Le Guéhennec u. a. „Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration.“ In: *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* 23.7 (2007), S. 844–54. doi: 10.1016/j.dental.2006.06.025.

- [99] M. Shirkhanzadeh. „Bioactive calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition.“ In: *Journal of Material Science Letters* 10 (1991), S. 1415–1417. doi: 10.1007/BF00735695.
- [100] P. W. Brown und M. Fulmer. „Kinetics of Hydroxyapatite Formation at low Temperature.“ In: *Journal of the American Ceramic Society* 74.5 (1991), S. 934–940.
- [101] S. Ban und S. Maruno. „Morphology and microstructure of electrochemically deposited calcium phosphates in a modified simulated body fluid.“ In: *Biomaterials* 19.14 (1998), S. 1245–1253. doi: 10.1016/S0142-9612(98)00032-5.
- [102] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. 3. Aufl. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [103] N. Eliaz u. a. „The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells.“ In: *Acta biomaterialia* 5.8 (2009), S. 3178–91. doi: 10.1016/j.actbio.2009.04.005.
- [104] N. N. C. Isa, Y. Mohd und N. Yury. „Electrochemical Deposition and Characterization of Hydroxyapatite (HAp) on Titanium Substrate.“ In: *APCBEE Procedia* 3 (2012), S. 46–52. doi: 10.1016/j.apcbee.2012.06.044.
- [105] H. Wang u. a. „Early bone apposition in vivo on plasma-sprayed and electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on titanium alloy.“ In: *Biomaterials* 27.23 (2006), S. 4192–203. doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.03.034.
- [106] T. V. Vijayaraghavan und A. Bensalem. „Electrodeposition of apatite coating on pure titanium and titanium alloys.“ In: *Journal of Materials Science Letters* 13.24 (1994), S. 1782–1785. doi: 10.1007/BF00776358.
- [107] K. Lee u. a. „Surface characteristics of hydroxyapatite films deposited on anodized titanium by an electrochemical method.“ In: *Thin Solid Films* 546 (2013), S. 185–188. doi: 10.1016/j.tsf.2013.04.077.
- [108] R. Schmidt u. a. „Electrochemical deposition of hydroxyapatite on beta-Ti-40Nb.“ In: *Surface and Coatings Technology* 294 (2016), S. 186–193. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.03.063.
- [109] N. Eliaz, M. Eliyahu und R. Aviv. „Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic force microscopy.“ In: *Journal of Biomedical Materials Research* 80A.3 (2006), S. 621–634. doi: 10.1002/jbm.a.
- [110] D. J. Blackwood und K. H. W. Seah. „Electrochemical cathodic deposition of hydroxyapatite: Improvements in adhesion and crystallinity.“ In: *Materials Science and Engineering: C* 29.4 (2009), S. 1233–1238. doi: 10.1016/j.msec.2008.10.015.
- [111] M. S. S. Djošić u. a. „The effect of applied current density on the surface morphology of deposited calcium phosphate coatings on titanium.“ In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 400 (2012), S. 36–43. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.02.040.
- [112] J. M. Zhang u. a. „Mechanistic studies of electrodeposition for bioceramic coatings of calcium phosphates by an in situ pH-microsensor technique.“ In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 452.2 (1998), S. 235–240. doi: 10.1016/S0022-0728(98)00107-7.
- [113] Y. Han u. a. „Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process.“ In: *Journal of Biomedical Materials Research* 54.1 (2001), S. 96–101. doi: 10.1002/1097-4636(200101)54:1<96::AID-JBM11>3.0.CO;2-U.

- [114] T. Hayakawa, M. Kawashita und G. H. Takaoaka. „Coating of hydroxyapatite films on titanium substrates by electrodeposition under pulse current.“ In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116.1349 (2008), S. 68–73. doi: 10.2109/jcersj2.116.68.
- [115] H. X. Wang u. a. „In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process.“ In: *Acta biomaterialia* 6.5 (2010), S. 1743–8. doi: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
- [116] H. Benhayoune u. a. „Elaboration of Monophasic and Biphasic Calcium Phosphate Coatings on Ti6Al4V Substrate by Pulsed Electrodeposition Current.“ In: *Advanced Engineering Materials* 12.6 (2010), B192–B199. doi: 10.1002/adem.200980058.
- [117] R. Drevet u. a. „Effects of pulsed current and H₂O₂ amount on the composition of electrodeposited calcium phosphate coatings.“ In: *Materials Characterization* 61.8 (2010), S. 786–795. doi: 10.1016/j.matchar.2010.04.016.
- [118] C. Wolf-Brandstetter u. a. „Influence of pulse ratio on codeposition of copper species with calcium phosphate coatings on titanium by means of electrochemically assisted deposition.“ In: *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 102.1 (2014), S. 160–72. doi: 10.1002/jbm.b.32992.
- [119] A. F. Hollemann und E. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 91. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1985.
- [120] S. Pors Nielsen. „The biological role of strontium.“ In: *Bone* 35.3 (2004), S. 583–588. doi: 10.1016/j.bone.2004.04.026.
- [121] Pierre J Marie. „Strontium as therapy for osteoporosis.“ In: *Current opinion in pharmacology* 5.6 (2005), S. 633–6. doi: 10.1016/j.coph.2005.05.005.
- [122] J. T. B. Ratnayake, M. Mucalo und G. J. Dias. „Substituted hydroxyapatites for bone regeneration: A review of current trends.“ In: *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 105.5 (2017), S. 1285–1299. doi: 10.1002/jbm.b.33651.
- [123] K.-C. Kung u. a. „Effect of heat treatment on microstructures and mechanical behavior of porous Sr–Ca–P coatings on titanium.“ In: *Journal of Alloys and Compounds* 515 (2012), S. 68–73. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.11.050.
- [124] J. Forsgren und H. Engqvist. „A novel method for local administration of strontium from implant surfaces.“ In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 21.5 (2010), S. 1605–1609. doi: 10.1007/s10856-010-4022-8.
- [125] J. Huheey u. a. *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. 4. Aufl. Berlin [u. a.]: de Gruyter, 2012. isbn: 978-3-11-024908-8.
- [126] R. Drevet und H. Benhayoune. „Pulsed electrodeposition for the synthesis of strontium-substituted calcium phosphate coatings with improved dissolution properties.“ In: *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* 33.7 (2013), S. 4260–5. doi: 10.1016/j.msec.2013.06.019.
- [127] Z. Y. Li u. a. „Chemical composition, crystal size and lattice structural changes after incorporation of strontium into biomimetic apatite.“ In: *Biomaterials* 28.7 (2007), S. 1452–1460. doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.11.001.
- [128] J. Terra u. a. „The structure of strontium-doped hydroxyapatite: an experimental and theoretical study.“ In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.3 (2009), S. 568–577. doi: 10.1039/B802841A.
- [129] A. Bigi u. a. „Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals.“ In: *Inorganica Chimica Acta* 360.3 (2007), S. 1009–1016. doi: 10.1016/j.ica.2006.07.074.

- [130] Y. Liang u. a. „Morphology, Composition, and Bioactivity of Strontium-Doped Brushite Coatings Deposited on Titanium Implants via Electrochemical Deposition“. In: *International Journal of Molecular Sciences* 15.6 (2014), S. 9952–9962. doi: 10.3390/ijms15069952.
- [131] L. Li u. a. „Comparison study of biomimetic strontium-doped calcium phosphate coatings by electrochemical deposition and air plasma spray: morphology, composition and bioactive performance“. In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 23.10 (2012), S. 2359–2368. doi: 10.1007/s10856-012-4633-3.
- [132] S. Kishi und M. Yamaguchi. „Inhibitory effect of zinc compounds on osteoclast-like cell formation in mouse marrow cultures“. In: *Biochemical Pharmacology* 48.6 (1994), S. 1225–1230. doi: 10.1016/0006-2952(94)90160-0.
- [133] S. Zhao u. a. „Effects of zinc-substituted nano-hydroxyapatite coatings on bone integration with implant surfaces“. In: *Journal of Zhejiang University SCIENCE B* 14.6 (2013), S. 518–525. doi: 10.1631/jzus.B1200327.
- [134] Y. Huang u. a. „Strontium and copper co-substituted hydroxyapatite-based coatings with improved antibacterial activity and cytocompatibility fabricated by electrodeposition“. In: *Ceramics International* 42.10 (2016), S. 11876–11888. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.04.110.
- [135] Y. Huang u. a. „Fabrication of silver- and strontium-doped hydroxyapatite/TiO₂ nanotube bilayer coatings for enhancing bactericidal effect and osteoinductivity“. In: *Ceramics International* 43.1 (2017), S. 992–1007. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.031.
- [136] D. Gopi u. a. „In vitro biological performance of minerals substituted hydroxyapatite coating by pulsed electrodeposition method“. In: *Materials Chemistry and Physics* 144.1-2 (2014), S. 75–85. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.12.017.
- [137] Y. Huang u. a. „Corrosion behavior and biocompatibility of strontium and fluorine co-doped electrodeposited hydroxyapatite coatings“. In: *Applied Surface Science* 282 (2013), S. 456–462. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.05.152.
- [138] M. Schumacher. „Entwicklung und Charakterisierung Strontium-modifizierter CaP-Knochenzemente zur Behandlung osteoporotischer Knochendefekte“. Diss. TU Dresden, 2014.
- [139] W. Schatt, Hrsg. *Pulvermetallurgie und Sinter- und Verbundwerkstoffe*. 3. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1988. isbn: 3-7785-1624-8.
- [140] R. L. Hewitt, W. Wallace und M. C. de Malherbe. „Plastic Deformation in Metal Powder Compaction“. In: *Powder Metallurgy* 17.33 (1974), S. 1–12. doi: 10.1179/pom.1974.17.33.001.
- [141] N. Burgio u. a. „Mechanical alloying of the FeZr system. Correlation between input energy and end products“. In: *Il Nuovo Cimento D* 13.4 (1991), S. 459–476. doi: 10.1007/BF02452130.
- [142] M. Magini und A. Iasonna. „Energy Transfer in Mechanical Alloying - Overview“. In: *Materials Transactions, JIM* 36.2 (1995), S. 123–133. doi: 10.2320/matertrans1989.36.123.
- [143] M. Magini, A. Iasonna und F. Padella. „Ball milling: An experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model“. In: *Scripta Materialia* 34.1 (1996), S. 13–19. doi: 10.1016/1359-6462(95)00465-3.
- [144] J. Rodríguez-Carvajal. „Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction“. In: *Physica B: Condensed Matter* 192.1-2 (1993), S. 55–69. doi: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.

- [145] W. Baden und A. Weiss. „Röntgenographische und kernmagnetische Untersuchungen am System Niob-Titan-Wasserstoff.“ In: *Zeitschrift für Metallkunde* 74.2 (1983), S. 89–93.
- [146] C. J. McHargue, S. E. jr. Adair und J.P. Hammond. „Effects of solid solution alloying on the cold-rolled texture of titanium.“ In: *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers* 197 (1953), S. 1199–1203.
- [147] P. F. Gostin u. a. „Surface treatment, corrosion behavior, and apatite-forming ability of Ti-45Nb implant alloy.“ In: *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials* 101.2 (2013), S. 269–78. doi: 10.1002/jbm.b.32836.
- [148] H.-J. Hunger, Hrsg. *Werkstoffanalytische Verfahren - eine Auswahl*. 1. Aufl. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1995. isbn: 3-342-00430-4.
- [149] M. Schloffer u. a. „Microstructure development and hardness of a powder metallurgical multi phase gamma-TiAl based alloy.“ In: *Intermetallics* 22 (2012), S. 231–240. doi: 10.1016/j.intermet.2011.11.015.
- [150] Y. H. Wang u. a. „Fabrication and SPS microstructures of Ti-45Al-8.5Nb-(W,B,Y) alloying powders.“ In: *Intermetallics* 16.2 (2008), S. 215–224. doi: 10.1016/j.intermet.2007.09.010.
- [151] Y. Long u. a. „High-strength Ti-6Al-4V with ultrafine-grained structure fabricated by high energy ball milling and spark plasma sintering.“ In: *Materials Science and Engineering A* 585 (2013), S. 408–414. doi: 10.1016/j.msea.2013.07.078.
- [152] *DIN EN ISO 6507-1 Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren*.
- [153] Y. Nii u. a. „Effect of randomness on ferroelastic transitions: Disorder-induced hysteresis loop rounding in Ti-Nb-O martensitic alloy.“ In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 82.21 (2010), S. 1–7. doi: 10.1103/PhysRevB.82.214104.
- [154] T. B. Massalski u. a., Hrsg. *Binary Alloy Phase Diagrams Band 3*. 2. Aufl. ASM International, 1990. isbn: 978-0-97170-403-0.
- [155] S. Gatina u. a. „Effect of high pressure torsion on the aging kinetics of β -titanium Ti-15Mo alloy.“ In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 63.1 (2014), S. 1–6. doi: 10.1088/1757-899X/63/1/012068.
- [156] H. Y. Kim u. a. „Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys.“ In: *Materials Transactions* 45.7 (2004), S. 2443–2448. doi: 10.2320/matertrans.45.2443.
- [157] H. V. Atkinson und S. Davies. „Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An Overview.“ In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 31A (2000), S. 2981–3000. doi: 10.1007/s11661-000-0078-2.
- [158] J. M. Ottino und R. M. Lueptow. „On Mixing and Demixing.“ In: *Science* 319.5865 (2008), S. 912–913. doi: 10.1126/science.1152849.
- [159] S. Özbilen u. a. „Fatigue behavior of highly porous titanium produced by powder metallurgy with temporary space holders.“ In: *Materials Science and Engineering: C* 60 (2016), S. 446–457. doi: 10.1016/j.msec.2015.11.050.
- [160] X. Wang u. a. „Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications.“ In: *Acta Biomaterialia* 5.9 (2009), S. 3616–3624. doi: 10.1016/j.actbio.2009.06.002.
- [161] D. T. Reilly und A. H. Burstein. „The elastic and ultimate properties of compact bone tissue.“ In: *Journal of Biomechanics* 8.6 (1975), S. 393–405. doi: 10.1016/0021-9290(75)90075-5.

- [162] H. H. K. Xu u. a. „Strong and macroporous calcium phosphate cement: Effects of porosity and fiber reinforcement on mechanical properties“. In: *Journal of Biomedical Materials Research* 57.3 (2001), S. 457–466. doi: 10.1002/1097-4636(20011205)57:3<457::AID-JBM1189>3.0.CO;2-X.
- [163] A. R. Akkineni u. a. „3D plotting of growth factor loaded calcium phosphate cement scaffolds“. In: *Acta Biomaterialia* 27 (2015), S. 264–274. doi: 10.1016/j.actbio.2015.08.036.
- [164] E. E. Asik und S. Bor. „Fatigue behavior of Ti-6Al-4V foams processed by magnesium space holder technique“. In: *Materials Science and Engineering A* 621 (2015), S. 157–165. doi: 10.1016/j.msea.2014.10.068.
- [165] M. C. Kuo und S. K. Yen. „The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature“. In: *Materials Science and Engineering: C* 20.1-2 (2002), S. 153–160. doi: 10.1016/S0928-4931(02)00026-7.
- [166] S. K. Yen und C. M. Lin. „Cathodic reactions of electrolytic hydroxyapatite coating on pure titanium“. In: *Materials Chemistry and Physics* 77.1 (2003), S. 70–76. doi: 10.1016/S0254-0584(01)00562-4.
- [167] P. Atkins und J. de Paula. *Physical Chemistry*. 8. Aufl. Oxford: Oxford University Press, 2006. isbn: 9780198700722.
- [168] E. D. Eanes und A. S. Posner. „Intermediate phases in the basic solution preparation of alkaline earth phosphates“. In: *Calcified Tissue Research* 2.1 (1968), S. 38–48. doi: 10.1007/BF02279192.
- [169] R. L. Collin. „Precipitate Formation in the Strontium-Phosphate System“. In: *Science* 151.3716 (1966), S. 1386–1388. doi: 10.1126/science.151.3716.1386.
- [170] M. Manso u. a. „Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions.“ In: *Biomaterials* 21.17 (2000), S. 1755–61.
- [171] M. D. O'Donnell u. a. „Structural analysis of a series of strontium-substituted apatites“. In: *Acta Biomaterialia* 4.5 (2008), S. 1455–1464. doi: 10.1016/j.actbio.2008.04.018.
- [172] M. Frasnelli u. a. „Synthesis and characterization of strontium-substituted hydroxyapatite nanoparticles for bone regeneration“. In: *Materials Science and Engineering C* 71 (2017), S. 653–662. doi: 10.1016/j.msec.2016.10.047.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Einfluss der Legierungselemente auf das Zustandsdiagramm von Titanlegierungen	6
2.2	Pseudo-binäres Phasendiagramm eines β -stabilisierenden Elementes	7
2.3	Polymorphe Umwandlung für das System Ti-Nb und E-Modul von abgeschreckten Ti-Nb Legierungen als Funktion des Nb-Anteils	9
2.4	Abhängigkeit des E-Moduls und der Druckfestigkeit von der Porosität für cp-Titan und Ti-40Nb	11
2.5	Schematische Druckspannungs-Stauchungs-Kurve eines Metalls im Vergleich zu einem porösen Metall	17
2.6	Schematische Druckspannungs-Stauchungs Kurve mit Kenngrößen nach DIN 50134 mit Plateau und ohne Plateau	18
2.7	Kristallstruktur von Hydroxylapatit entlang und parallel zur c-Achse der hexagonalen Einheitszelle	22
2.8	Einfluss der Elektrolyttemperatur auf die HAP-Kristallitmorphologie	24
3.1	Prinzipskizze einer Retsch PM 400 Planetenkugelmühle	31
3.2	Aufbau der Werkzeuge in der Heißpresskammer	33
3.3	Prinzipskizze der Computer-Tomographie mit Röntgenstrahlen	37
3.4	Prinzip eines Gaspyknometers	38
3.5	Probenhalterung für die elektrochemischen Messungen und die Abscheidung auf ebenen Substraten	40
3.6	Schematische Darstellung des zeitlichen Stromdichteverlaufs während der galvanostatisch gepulsten Abscheidung	42
3.7	Funktionsprinzip der Glimmentladungsspektroskopie	43
4.1	Charakterisierung des gasverdsten Ausgangspulvers und des zusätzlich gemahlenden Pulvers der Fraktion 250	47
4.2	EBSD-Orientierungskarten der Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 250 und 45	47
4.3	Röntgendiffraktogramme des Ti-45Nb Pulvers der Fraktion 250 und der gemahlenden Pulver der Fraktion 250 und 45	48
4.4	REM-Charakterisierung der mit 9 bzw. 37 kW h/g gemahlenden Pulvers der Fraktion 250	49
4.5	Röntgendiffraktogramme der Presslinge aus gasverdüstem und zusätzlich gemahlendem Pulver	51
4.6	Gefügecharakterisierung der Presslinge ohne NaCl-Platzhalter	52
4.7	EBSD-Orientierungskarten von heißgepressten Proben aus gasverdüstem Pulver der Fraktion 45 und der Fraktion 250	53
4.8	EDX-Elementverteilungskarten für heißgepresste Proben aus gasverdüstem und gemahlendem Pulver der Fraktion 250	54

4.9	Druckspannungs-Stauchungs-Diagramm von Presslingen ohne Platzhalterphase .	55
4.10	Querschnitte (Lichtmikroskopie) von 30 % porösen Presslingen aus gasverdüstertem und gemahlenem Pulver der Fraktion 250	57
4.11	Charakterisierung von Presslingen mit 30 % Porosität aus Pulver der Fraktion 250 gasverdüst und zusätzlich gemahlen	58
4.12	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte von Presslingen mit 30 % Porosität aus Pulver der Fraktion 45 gasverdüst und zusätzlich gemahlen	59
4.13	Charakterisierung (Lichtmikroskop) von Presslingen des Pulvers der Fraktion 45 mit 40 bis 70 % Porosität	60
4.14	X-CT Schnittbilder des Querschnittes von Presslingen mit 30-60 % Porosität aus Pulver der Fraktion 45	61
4.15	Druckspannungs-Stauchungskurven für Proben mit 30 % Porosität aus Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 45 mit runder und eckiger Geometrie	63
4.16	Druckspannungs-Stauchungskurven und Kennwerte für makroporöse Ti-45Nb Presslinge im Vergleich zu cp-Titan	64
4.17	Makroporöse Presslinge mit 50 % Porosität aus Ti-45Nb (Fraktion 45) und cp-Titan vor und nach dem Druckversuch	66
4.18	X-CT 3D-Rekonstruktionen eines Presslings mit 50 % Porosität (Fraktion 45) nach der angegebenen Stauchung und Schnittbilder aus der Mitte der jeweiligen 3D-Rekonstruktion entlang der Höhe	67
4.19	Lokale Flächenporositäts-Profile einer Probe mit 50 % Porosität nach der angegebenen Stauchung	68
5.1	Kathodische Stromdichte-Potentialkurve von Ti-45Nb in Elektrolytlösung Sr0 und Sr10	71
5.2	Kathodische Stromdichte-Potentialkurven von Ti-45Nb in Elektrolytlösung Sr10, Sr50 und Sr100	73
5.3	Stromtransienten der potentiostatischen Abscheidung auf Ti-45Nb in Elektrolytlösung Sr0, Sr10, Sr50 und Sr100	74
5.4	Röntgendiffraktogramme von potentiostatisch abgeschiedenen Schichten in Elektrolytlösung Sr0, Sr10, Sr50 und Sr100	74
5.5	REM-Aufnahmen von potentiostatisch abgeschiedenen Schichten in Elektrolyt Sr0, Sr10, Sr50 und Sr100	76
5.6	Röntgendiffraktogramme von potentiostatisch abgeschiedenen Schichten in der Elektrolytlösung Sr10 bei -1,2; -1,5 und -1,8 V vs. Ag/AgCl	77
5.7	REM-Aufnahme einer potentiostatisch abgeschiedenen Schicht in Elektrolytlösung Sr10 bei -1,2 V vs. Ag/AgCl	77
5.8	Potentialtransienten der galvanostatisch gepulsten Abscheidung in Elektrolytlösung Sr10 und Sr50	80
5.9	REM-Aufnahmen von galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten in Elektrolytlösung Sr10, Sr50 und Sr100	81
5.10	Röntgendiffraktogramme von galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten in Elektrolytlösung Sr10, Sr50 und Sr100	82
5.11	EDX-Elementverteilungskarten von Strontium, Calcium, Phosphor und Sauerstoff einer galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schicht in Elektrolytlösung Sr50 .	82
5.12	GDOES Tiefenprofil von galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten in Elektrolytlösung Sr10 und Sr50	84
5.13	Konzentration von Ca, P und Sr, freigesetzt in TBS aus galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten (Sr10)	85
5.14	Konzentration von Ca, P und Sr freigesetzt in TBS aus galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schichten (Sr10) Probenoberfläche in cm ² zu Immersionslösung in ml 1:1 und 1:200	86

5.15	REM-Aufnahmen von Schichten, galvanostatisch gepulst abgeschieden auf und in eine makroporöse Probe aus Ti-45Nb mit 50 % Porosität	88
5.16	REM-Detailaufnahme von einer galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Schicht auf einer makroporösen Probe aus Ti-45Nb mit 50 % Porosität	88
5.17	LDH-Aktivität und ALP-Aktivität von osteogen stimulierten hMSC in der indirekten Zellkultur in Extrakten von Ti-45Nb (geschliffen) und elektrochemisch abgeschiedenen Sr-haltigen HAP Schichten auf Ti-45Nb	90
5.18	Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von osteogen stimulierten hMSC auf Ti-45Nb (geschliffen) und auf einer elektrochemisch abgeschiedenen Sr-HAP-Schicht auf Ti-45Nb an Tag 14	91
A.1	Partikelgrößenverteilungen der hergestellten und verwendeten Pulver	96
A.2	EDX-Elementverteilungskarte einer heißgepressten Probe aus Pulver der Fraktion 250	98
A.3	Grauwertistogramme der XCT-Schnittbilder aus Abbildung 4.11	99

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Mechanische Eigenschaften des Knochens und von im klinischen Einsatz befindlichen Implantatmaterialien	5
2.2	Mechanische Eigenschaften einiger metastabiler β -Legierungen	7
2.3	Übersicht über in der Literatur beschriebene poröse β -Titanlegierungen	15
2.4	Kennwerte des Druckversuches nach DIN 50134	19
2.5	Ausgewählte Studien zur Elektrodeposition von substituiertem Hydroxylapatit . .	29
3.1	Zusammenfassung der Mahlparameter	32
3.2	Messparameter Röntendiffraktometrie Pulver und gepresste Proben	35
3.3	Zusammensetzung der verwendeten Elektrolytlösungen	40
3.4	Messparameter Röntendiffraktometrie Pulver und gepresste Proben	42
3.5	Liste mittels GDOES analysierter Emissionslinien	44
4.1	Zusammenfassung der Eigenschaften der verwendeten und hergestellten Ti-45Nb Pulver	49
4.2	Eigenschaften heißgepresster Proben ohne Platzhalterphase	56
4.3	Zusammenfassung der Porositätswerte von makroporösen Presslingen aus gasverdüstem Ti-45Nb-Pulver der Fraktion 45	62
5.1	Quantifizierung der Elementgehalte von galvanostatisch gepulst abgeschiedenen Sr10-Schichten	81
A.1	Werte der 0,1-; 0,5- und 0,9-Quantile der Summenverteilungen aus der Partikelgrößenanalyse	97
A.2	Mechanische Kennwerte makroporöser Proben in runder Geometrie	97
A.3	Mechanische Kennwerte makroporöser Proben in eckiger Geometrie	97
A.4	Quantifizierung der Elementgehalte	98

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wäre ohne das Mitwirken einiger Personen in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen. Mein Dank gilt Prof. Jürgen Eckert für die Möglichkeit am IFW Dresden am Institut für Komplexe Materialien forschen und arbeiten zu können. Allen voran bedanke ich mich bei Dr. Annett Gebert für das entgegengebrachte Vertrauen und die fachliche Betreuung der gesamten Arbeit.

Vielen Dank an Dr. Inge Lindemann für die wertvollen Hinweise und die Rietfeldverfeinerung der Röntgendaten, Dipl.-Ing. Stefan Pilz für die EBSD-Messungen, Dr. David Geißler und Dr. Margitta Uhlemann für die fachlichen Diskussionen, Dr. Volker Hoffmann für die Durchführung der GDOES-Messungen und die spannenden Einblicke in dieses Analyseverfahren, Christine Damm für die Untersuchungen am TEM, Tina Sturm und Almuth Pöhl für die Präparation der Proben dafür. Danke an Dipl.-Ing. Bruno Weise und Dipl.-Ing. Alexander Funk für die Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Micro-CT-Untersuchungen, Harald Merker für die Geduld mit mir und der Heißpresse, Marion Johnne und Kerstin Hennig für ihre Unterstützung bei den elektrochemischen Versuchen, Andrea Voß, Ronny Buckan, Anne Voidel, Cornelia Geringswald und Heike Bukamp für die zuverlässigen Analysen, Christiane Mix, Kerstin Schröder und Romy Keller für die Unterstützung bei der Probenpräparation, Steffen Grundkowksi und dem Team der Forschungstechnik für die Druckprobenherstellung. Vielen Dank auch an meine (ehemaligen) studentischen Hilfskräfte Florian Jürries, Juliane Baumann, Robby Unger und Patrick Langhelm.

Die Arbeit war eingebettet in den von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Sonderforschungsbereich Transregio 79. Durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit mit Kollegen aus den unterschiedlichsten Disziplinen habe ich mich fachlich und menschlich sehr weiterentwickelt. Ich bedanke mich besonders wegen der engen Zusammenarbeit bei Dr. Matthias Schumacher und Dr. Anja Lode vom Zentrum für Translationale Knochen-, Gelenk-, und Weichgewebeforschung der medizinischen Fakultät der Technischen Universität Dresden für die Durchführung der Zellversuche und fachliche Diskussion der Ergebnisse.

Vielen Dank an Dipl.-Ing. Josephine Zeisig, Dr. Maria Krautz und Dr. Veronika Hähnel für die hilfreichen fachlichen oder weniger fachlichen Diskussionen und die schöne gemeinsame Zeit.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Kai für seine Unterstützung und unendliche Geduld.

Und nicht zuletzt danke ich meiner Familie für den Rückhalt und die Unterstützung.

PUBLIKATIONSLISTE

ARTIKEL IN PEER-REVIEW JOURNALEN

D. Vehlow, **R. Schmidt**, A. Gebert, M. Siebert, K.S. Lips, M. Müller: *Polyelectrolyte complex based interfacial drug delivery system with controlled loading and improved release performance for bone therapeutics*, Nanomaterials 53, 2016

A. Gebert, D. Eigel, P.F. Gostin, V. Hoffmann, M. Uhlemann, A. Helth, S. Pilz, **R. Schmidt**, M. Calin, M. Göttlicher, M. Rohnke, J. Janek: *Oxidation treatments of beta-type Ti-40Nb for biomedical use*, Surface and Coatings Technology 302, 2016

R. Schmidt, V. Hoffmann, A. Helth, P.F. Gostin, M. Calin, J. Eckert, A. Gebert: *Electrochemical deposition of hydroxyapatite on beta-Ti-40Nb*, Surface and Coatings Technology 294, 2016

I. Lindemann, M. Herrich, B. Gebel, **R. Schmidt**, U. Stoeck, M. Uhlemann, A. Gebert: *Synthesis of spherical nanocrystalline titanium hydride powder via calciothermic low temperature reduction*, Scripta Materialia 130, 2017

I. Lindemann, **R. Schmidt**, S. Pilz, B. Gebel, A. Teresiak, A. Gebert: *Ultrafine-grained Ti-40Nb prepared by reactive milling of the elements in hydrogen*, Journal of Alloys and Compounds 729, 2017

R. Schmidt, S. Pilz, I. Lindemann, C. Damm, J. Hufenbach, A. Helth, D. Geissler, A. Henss, M. Rohnke, M. Calin, M. Zimmermann, J. Eckert, M.H. Lee und A. Gebert: *Powder metallurgical processing of low modulus beta-type Ti-45Nb to bulk and macro-porous compacts*, Powder Technology 322, 2017

M. Göttlicher, M. Rohnke, Y. Moryson, J. Thomas, J. Sann, A. Lode, M. Schumacher, **R. Schmidt**, S. Pilz, A. Gebert, T. Gemming, J. Janek: *Functionalization of Ti-40Nb implant material with strontium by reactive sputtering*, Biomaterials Research 21, 2017

VORTRÄGE AUF KONFERENZEN

- **R. Schmidt**, A. Helth, M. Uhlemann, M. Calin, J. Eckert, A. Gebert: *Electrodeposition of Sr-modified hydroxyapatite on a beta-type Ti-Nb alloy*, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde (DGM) Werkstoffwoche, Dresden, 14.-17.09.2015
- **R. Schmidt**, S. Pilz, A. Helth, A. Reck, M. Calin, M. Zimmermann, J. Eckert, A. Gebert: *Development of new beta-Ti alloys for hard tissue replacement*, von-Behring-Röntgen Symposium, Gießen, 09.-10.10.2015

- **R. Schmidt**, M. Uhlemann, J. Eckert, S. Pilz, A. Helth, M. Calin, A. Gebert: *Electrodeposition of Sr-modified hydroxyapatite on a beta-Ti-Nb-alloy*, Arbeitskreis Elektrochemie Sachsen, Dresden, 05.02.2016
- **R. Schmidt**, M. Schumacher, M. Calin, J. Eckert, M. Gelinsky, A. Gebert: *Calcium phosphate coated macroporous Ti-Nb scaffolds as hard tissue implants*, Cellular Materials (Cell-MAT), Dresden, 07.-09.12.2016
- **R. Schmidt**, M. Schumacher, J. Baumann, M. Calin, J. Eckert, M. Gelinsky, A. Gebert: *Macroporous Ti-Nb scaffolds as hard tissue implants*, 4th Euro BioMAT (Deutsche Gesellschaft für Materialkunde DGM), Weimar, 09.-10.05.2017
- **R. Schmidt**, S. Pilz, I. Lindemann, M. Calin, M. Zimmermann, J. Eckert, A. Gebert: *Macroporous beta-type Ti-45Nb scaffolds as hard tissue implants*, 4th International Conference on Titanium Powder Metallurgy and Additive Manufacturing, Xian, China, 08.-10.09.2017
- **R. Schmidt**, S. Pilz, I. Lindemann, M. Schumacher, A. Lode, M. Calin, M. Zimmermann, J. Eckert, M. Gelinsky, A. Gebert: *Makroporöse Ti-45Nb Strukturen zur Füllung von Knochendefekten*, Deutsche Gesellschaft für Materialkunde (DGM) Werkstoffwoche, Dresden, 27.-29.09.2017

POSTERBEITRÄGE AUF KONFERENZEN

- **R. Schmidt**, A. Helth, M. Uhlemann, M. Calin, J. Eckert, A. Gebert: *Electrodeposition of Sr-modified hydroxyapatite on a beta-type Ti-Nb alloy*, Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Biomaterialien (DGBM), Dresden, 06.-08.11.2014
- **R. Schmidt**, M. Schumacher, K. Zhuravleva, M. Bönisch, M. Calin, J. Eckert, M. Gelinsky, A. Gebert: *Porous low modulus beta-type Ti-Nb alloys for hard tissue implants*, World Biomaterials Congress, Montreal, Kanada, 17.-22.05.2016

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

- Dr. Annett Gebert
- Dr. Inge Lindemann (Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme)
- Stefan Pilz (EBSD-Messungen und Auswertung)
- Christine Damm (TEM-Untersuchung und Auswertung)
- Dr. David Geißler (Steifigkeitskorrektur der Druckspannungs-Stauchungs-Kurven)
- Bruno Weise und Alexander Funk (Röntgen-Computertomographie)
- Dr. Anja Lode und Dr. Matthias Schumacher (Zellversuche am Zentrum für Translationale Knochen-, Gelenk-, und Weichgewebeforschung der medizinischen Fakultät der Technischen Universität Dresden)

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung der Technischen Universität Dresden, Fakultät Maschinenwesen vom 1. Juli 2001 wird anerkannt.

Dresden, den 06. April 2018

Romy Schmidt